

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087823 A1(51) 国際特許分類⁷: C08F 28/02, C07D 241/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013114

(22) 国際出願日: 2004 年 9 月 9 日 (09.09.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

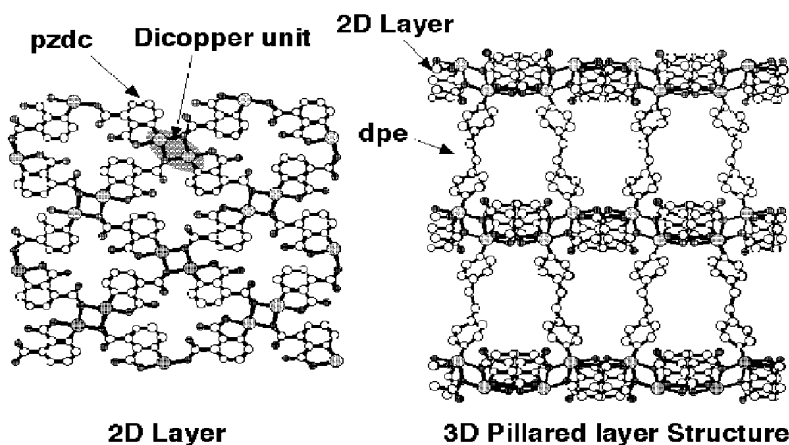
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-072708 2004 年 3 月 15 日 (15.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP];
〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1
Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北川 進 (KITA-
GAWA, Susumu) [JP/JP]; 〒6158246 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学
研究科内 Kyoto (JP). 植村 卓史 (UEMURA, Takashi)
[JP/JP]; 〒6158246 京都府京都市西京区京都大学桂 国
立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP).(74) 代理人: 廣田 浩一 (HIROTA, Koichi); 〒1510053 東京
都渋谷区代々木 1-3 8-2 ミヤタビル 8 階 山の手
合同国際特許事務所 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ORGANOMETALLIC COMPLEX STRUCTURE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND CONTAINING
THE ORGANOMETALLIC COMPLEX STRUCTURE, FUNCTIONAL MEMBRANE, FUNCTIONAL COMPOSITE MATE-
RIAL, FUNCTIONAL STRUCTURE AND ADSORPTION DESORPTION SENSOR(54) 発明の名称: 有機金属錯体構造体及びその製造方法、並びに、該有機金属錯体構造体を用いた機能性膜、機能
性複合材料、機能性構造体及び吸脱着センサー(57) Abstract: Organometallic complex structures suitable for use in new materials, composite materials, membranes, architectures
and sensor and other detection means in various fields, such as electronic, magnetic, adsorption and catalyst fields. There is provided
an organometallic complex structure of porous form comprising a metal ion, an organic compound capable of bonding with the
metal ion, a pillar ligand capable of bonding with the metal ion and an organic polymer capable of interaction with the metal ion.
For example, in a preferred mode, the metal ion, organic compound and pillar ligand are used in a molar ratio of 2:2:1. In another
preferred mode, an organometallic complex of the formula $\{[M_2Y_2L]_2 \cdot xH_2O\}_n$ (wherein M is a metal ion, Y an organic compound,
L a pillar ligand and each of x and n an integer) is contained. In a further preferred mode, the porous form consists of pores of given
size arranged regularly.

[続葉有]



WO 2005/087823 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 電子、磁気、吸着、触媒等をはじめ、各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物、センサー等の検知手段等に好適な有機金属錯体構造体等の提供。 金属イオンと、金属イオンと結合可能な有機化合物と、金属イオンと結合可能なピラーリガンドと、金属イオンと相互作用可能な有機ポリマーとを含有し、多孔質構造を有する有機金属錯体構造体。金属イオンと有機化合物とピラーリガンドとのモル比が2 : 2 : 1である態様、式: $\{ [M_2 Y_2 L]_2 \cdot x H_2 O \}_n$ (Mは金属イオンを表し、Yは有機化合物を表し、Lはピラーリガンドを表し、x及びnは整数を表す)、で表される有機金属錯体を含む態様、多孔質構造が、一定の大きさの細孔が規則的に配列された態様、などが好ましい。

明 細 書

有機金属錯体構造体及びその製造方法、並びに、該有機金属錯体構造体を用いた機能性膜、機能性複合材料、機能性構造体及び吸脱着センサー技術分野

[0001] 本発明は、分子レベルの構造が制御され、ゲストの吸脱着・配列等を可能にするナノサイズの機能性細孔を規則的に配列した有機金属錯体構造体及びその製造方法、並びに、該有機金属錯体構造体を用いた機能性膜、機能性複合材料、機能性構造体及び吸脱着センサーに関する。

背景技術

[0002] 細孔を有する機能性材料としては、従来においては活性炭やゼオライトが代表的であったが、クリスタルエンジニアリングの急速な進歩により、近年では、金属と架橋配位子とで構築された配位高分子によるナノサイズ細孔が注目されてきている(非特許文献1及び2参照)。この配位高分子については、各種の有用な用途が考えられ、その効率的な構築法が望まれている。この配位高分子は、金属錯体をナノレベルで集積してなる構造を有するが、その効率的な構築法は未だ提供されていないのが現状である。

前記配位高分子を得る方法としては、例えば、その構造体となる前記金属錯体の材料である金属イオンと有機配位子とを混合する方法が考えられる。しかし、この場合、固体結晶が一举に形成されてしまい、前記配位高分子の結晶の成長(サイズ、次元等)を制御することができず、前記配位高分子の所望の結晶を得ることができないという問題がある。

一方、近時、分子レベルでの吸着、配列等を利用したセンサー、新規材料の開発などが注目されているが、実用可能な技術は未だ提供されていないのが現状である。

[0003] 非特許文献1:M. Kondo, S. Kitagawa, et. al:Angew. Chem. Int. Ed. , 36, 1725(1997)

非特許文献2:S. -i. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo and K. Seki:Angew.

Chem. Int. Ed. , 39, 2082 (2000)

発明の開示

[0004] 本発明は、従来における前記問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物等として好適に使用することができ、ゲストを効率的乃至選択的に吸着、脱離、配列等することができ、しかもその際に構造が破壊されることがなく極めて高機能な有機金属錯体構造体及びその効率的な製造方法であってその結晶性(サイズ、次元等)を容易に制御可能な製造方法、並びに、該有機金属錯体構造体を用いたことにより、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野において好適に使用することができ、高機能・高性能な、機能性膜、機能性複合材料、機能性構造体、及び、分子レベルでの検出乃至分析が可能であり高性能な吸脱着センサーを提供することを目的とする。

[0005] 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、
<1> 金属イオンと、該金属イオンと結合可能な有機化合物と、該金属イオンと結合可能なピラーリガンドと、該金属イオンと相互作用可能な有機ポリマーとを含有してなり、多孔質構造を有することを特徴とする有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記多孔質構造における細孔にゲストが吸着、脱離、配列等される。その結果、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物等として、また、センサー等の検知手段として好適である。該有機金属錯体構造体においては、前記金属イオンと前記有機化合物と前記ピラーリガンドとにより構築される前記多孔質構造が、前記有機ポリマーとコンポジット化して、モルフォロジーと大きさが制御される結果、前記多孔質構造体における細孔の配向が制御されている。

<2> 金属イオンと有機化合物とピラーリガンドとのモル比(金属イオン:有機化合物:ピラーリガンド)が、2:2:1及び1:2:1のいずれかである前記<1>に記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、2:2:1及び1:2:1のいずれかのモル比で含有されている前記金属イオンと前記有機化合物と前記ピラ

ーリガンドとにより、前記多孔質構造における細孔が規則正しく配列形成される。なお、前記ピラーリガンドが、例えば2つの分子が π - π スタッキングにより相互作用しており、該 π - π スタッキングが解けた際に伸長可能である場合には、前記モル比が1:2:1となる。

<3> 式: $[\text{M}_2\text{Y}_2\text{L}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及び $[\text{MY}_2\text{L}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ただし、Mは、金属イオンを表し、Yは、有機化合物を表し、Lはピラーリガンドを表し、x及びnは、整数を表す。)、のいずれかで表される前記<1>から<2>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体は、結晶水和物である。なお、前記ピラーリガンドが、例えば2つの分子が π - π スタッキングにより相互作用しており、該 π - π スタッキングが解けた際に伸長可能である場合には、前記有機金属錯体構造体は、式 $[\text{MY}_2\text{L}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表される。

<4> 多孔質構造が、一定の大きさの細孔が規則的に配列された構造である前記<1>から<3>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記一定の大きさの細孔にゲストが選択的に吸着、脱離、配列等される。その結果、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物等として、また、センサー等の検知手段として好適である。

<5> 多孔質構造が、金属イオンと有機化合物とで形成された有機金属層の2以上の内の互いに隣接する2つが、長さ方向が略同向きにかつ略一定間隔で配列したピラーリガンドにより連結された構造である前記<1>から<4>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記有機金属層の複数が略並行に配置され、該有機金属層における互いに隣接する2つが、これらの層面に対して交差方向乃至略直交方向に長さ方向の向きが略配向した状態で配列した前記ピラーリガンドにより、連結されている。その結果、前記有機金属層と前記ピラーリガンドとにより画成された複数の細孔が規則的に配列されている。

<6> 多孔質構造において、互いに隣接する2つのピラーリガンドと、該2つのピラーリガンドに隣接しかつこれらと略平行に位置する2つのピラーリガンドと、これら4つのピラーリガンドによって囲まれた有機金属層における領域とで画成されてなる複数

の細孔が、前記ピラーリガンドの配列方向に略平行な方向から見て略一定の大きさである前記<5>に記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、複数の細孔が、前記ピラーリガンドの配列方向に略平行な方向から見て略一定の大きさで開口しているため、この方向からゲストが該細孔に吸脱着、配列等される。

<7> 多孔質構造において、細孔が、刺激によりその大きさが変化可能な前記<1>から<6>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、該細孔の径よりもやや大きなゲストであっても該細孔に吸脱着、配列等される。

<8> 有機金属層が、金属イオンと有機化合物とで形成される有機金属層構造単位が架橋してなる構造を有してなり、

該有機金属層において、2つの前記有機金属層構造単位における各金属イオンに対し、これらの有機金属層構造単位とは別の1の前記有機金属層構造単位における有機化合物と、別の他の前記有機金属層構造単位における有機化合物とが、それぞれ架橋して金属イオン二量体ユニットが形成された前記<4>から<7>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記金属イオン二量体ユニットにおいて前記有機金属層構造単位が互いに連結され、架橋されてポリマー化し、その結果、前記有機金属層が形成される。

<9> 有機金属層の金属イオン二量体ユニットにおける、一の金属イオンに結合する一のピラーリガンドの長さ方向の向きと、他の金属イオンに結合する他のピラーリガンドの長さ方向の向きとが、互いに異なる前記<5>から<8>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、例えば、第一の有機金属層における一方の面側に位置する第二の有機金属層と、該第一の有機金属層とが前記一のピラーリガンドにより連結され、前記第一の有機金属層における他方の面側に位置する第三の有機金属層と、該第一の有機金属層とが前記他のピラーリガンドにより連結されている。

<10> 金属イオンが、長周期型周期表における6族元素から12族元素の中から選択される前記<1>から<9>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。

該有機金属錯体構造体においては、該金属イオンに対し、前記有機化合物と、前記ピラーリガンドとが結合している。

<11> 金属イオンが、2価の原子である前記<1>から<10>のいずれに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、該2価の金属イオンに対し、前記有機化合物と、ピラーリガンドとが結合している。

<12> 金属イオンが、銅イオン、ロジウムイオン、クロムイオン、モリブデンイオン、パラジウムイオン及び亜鉛イオンから選択される前記<1>から<11>のいずれに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、これらの金属イオンに対し、有機化合物と、ピラーリガンドとが結合している。

<13> 有機化合物が、金属イオンに架橋可能な架橋配位子である前記<1>から<12>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、該有機化合物が一の金属イオンに対して配位結合可能であると共に、他の金属イオンに対して架橋可能である。

<14> 有機化合物が、ヘテロ芳香族化合物及びその誘導体から選択される前記<1>から<13>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、該有機化合物におけるヘテロ原子が一の金属イオンに対して配位結合可能であると共に、該有機化合物における架橋性部が他の金属イオンに対して架橋可能である。

<15> 有機化合物が、ピラジン-2, 3-ジカルボキシレートである前記<1>から<14>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、該ピラジン-2, 3-ジカルボキシレートにおける窒素原子及び一の酸素原子が一の金属イオンに対して配位結合可能であると共に、該ピラジン-2, 3-ジカルボキシレートにおける他の酸素原子が他の金属イオンに対して架橋可能である。

<16> 有機化合物及びピラーリガンドの親和性が、親水性及び疎水性から選択される前記<1>から<15>に記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記有機化合物及び前記ピラーリガンドの親和性が、共に親水性であれば、これらにより形成される前記細孔の親和性も親水性となり、共に疎水性であれば、前記細孔の親和性も疎水性となり、また、互いに異なる親和性であれば、

前記細孔の親和性は、前記有機化合物に近い領域と、前記有機化合物に近い領域とで互いに逆の親和性を示す。

<17> 有機化合物及びピラーリガンドの親和性が、互いに親水性及び疎水性のいずれかである前記<1>から<16>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記有機化合物及び前記ピラーリガンドの親和性が、共に親水性であれば、これらにより形成される前記細孔の親和性も親水性となり、共に疎水性であれば、前記細孔の親和性も疎水性となる。

<18> ピラーリガンドが、ヘテロ芳香族化合物を有してなる前記<1>から<17>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、該ピラーリガンドにおけるヘテロ芳香族化合物が前記金属イオンに対して相互作用している。

<19> ピラーリガンドが、ヘテロ原子を両末端に有してなる前記<1>から<18>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、一端に位置する前記ヘテロ原子が一の金属イオンに対して相互作用し、他端に位置する前記ヘテロ原子が他の金属イオンに対して相互作用している。

<20> ピラーリガンドが、ピラジン、ビピリジン、アゾピリジン、ジピリジルエチレン、ジピリジルベンゼン、ジピリジルグリコール、ジピリジリエタン及びジピリジルプロパンから選択される前記<1>から<19>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、これらのピラーリガンドにおける、一端に位置する窒素原子が一の金属イオンに対して相互作用し、他端に位置する窒素原子が他の金属イオンに対して相互作用している。

<21> ピラーリガンドが、伸縮可能及び変形可能の少なくともいずれかである前記<1>から<20>いずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記ピラーリガンドが伸縮可能及び変形可能の少なくともいずれかであるため、該有機金属錯体構造体の構造がフレキシブルであり、該有機金属錯体構造体における細孔の大きさが増減可変である。

<22> ピラーリガンドが、刺激により伸縮可能である前記<1>から<21>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前

記ピラーリガンドが刺激により伸縮可能及び変形可能の少なくともいずれかであるため、該有機金属錯体構造体の構造がフレキシブルであり、該有機金属錯体構造体における細孔に、例えば、該細孔の径よりもやや大きな径を有するゲストが吸着されると、該ゲストの吸着による刺激により、前記細孔の大きさが増大する。

<23> ピラーリガンドが、2以上の有機ポリマーを有してなり、該2以上の有機ポリマーのうちの少なくとも2つが互いに π - π スタッキングにより相互作用している前記<1>から<22>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記ピラーリガンドが2以上の有機ポリマーを有してなり、該2以上の有機ポリマーのうちの少なくとも2つが互いに π - π スタッキングにより相互作用しているため、該有機金属錯体構造体の構造がフレキシブルであり、例えば、該有機金属錯体構造体における細孔に、該細孔の径よりもやや大きな径を有するゲストが吸着されると、該ゲストの吸着による刺激により、前記2つの有機ポリマー間の π - π スタッキングが解かれ、前記細孔の大きさが増大し、前記ゲストが前記細孔から脱離すると、該ゲストの脱離による刺激により、前記2つの有機ポリマーが再び互いに π - π スタッキングにより相互作用し合い、前記細孔の大きさが元に戻る。

<24> 有機ポリマーが、イオン性ポリマーから選択される前記<1>から<23>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、前記イオン性ポリマーが、該有機金属錯体構造体の構築時に前記金属イオンに相互作用することにより、該金属イオンの前記有機化合物及び／又は前記ピラーリガンドとの反応性が変化する結果、その結晶性(サイズ、次元等)が制御される。

<25> イオン性ポリマーが、カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー及び両性ポリマーから選択される前記<24>に記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体においては、これらのイオン性ポリマーが、該有機金属錯体構造体の構築時に前記金属イオンに相互作用して、該金属イオンの前記有機化合物及び／又は前記ピラーリガンドとの反応性が変化する結果、その結晶性(サイズ、次元等)が制御される。

<26> イオン性ポリマーが、ポリビニルスルホン酸ナトリウムである前記<24>から<25>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。該有機金属錯体構造体

においては、前記ポリビニルスルホン酸ナトリウムが、該有機金属錯体構造体の構築時に前記金属イオンに相互作用して、該金属イオンの前記有機化合物及び／又は前記ピラーリガンドとの反応性が変化する結果、その結晶性(サイズ、次元等)が制御される。

<27> 板状、粒状及びワイヤー状のいずれかの結晶である前記<1>から<26>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。

<28> ゲストの吸脱着及び配列の少なくともいずれかに用いられる前記<1>から<27>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。

<29> ゲストの選択的な吸脱着及び配列の少なくともいずれかに用いられる前記<1>から<28>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体である。

<30> 前記<1>から<29>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体を含むことを特徴とする機能性膜である。該機能性膜は、ゲストを吸脱着、配列等させる機能を有する。

<31> 前記<1>から<29>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体における細孔に、ゲストを吸着乃至配列させたことを特徴とする機能性複合材料である。該機能性複合材料においては、前記ゲストが規則的に配列されていることに起因する機能、又は、前記ゲストが脱離することに起因する機能が付加されている。

<32> 前記<1>から<29>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体を基板上に有してなることを特徴とする機能性構造体である。該機能性構造体においては、前記有機金属錯体構造体が基板上に強い選択配向性を示す状態で配列されており、高機能である。

<33> 有機金属錯体構造体における細孔に、ゲストが吸着乃至配列された前記<32>に記載の機能性構造体である。該機能性構造体においては、前記ゲストが規則的に配列されていることに起因する機能、又は、前記ゲストが脱離することに起因する機能が付加されている。

<34> 前記<1>から<29>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体と、該有機金属錯体構造体における細孔にゲストが吸着されたことを検出する検出手段とを少なくとも有してなることを特徴とする吸脱着センサーである。該吸脱着センサーにおい

ては、前記有機金属錯体構造体における細孔に検出標的である前記ゲストが吸脱着すると、それを前記検出手段が検出し、その結果、該検出標的である前記ゲストの存在が検出される。

<35> 金属イオンと、該金属イオンと結合可能な有機化合物と、該金属イオンと結合可能なピラーリガンドと、該金属イオンと相互作用可能な有機ポリマーとを混合することを特徴とする有機金属錯体構造体の製造方法である。該有機金属錯体構造体の製造方法においては、原料を単に混合するだけで、前記有機金属錯体が効率的にかつその結晶性(大きさ、次元等)が制御された状態で得られる。該有機金属錯体構造体においては、前記金属イオンと前記有機化合物と前記ピラーリガンドとにより構築される前記多孔質構造が、前記有機ポリマーとコンポジット化して、モルフォロジーと大きさが制御される結果、小さな圧力等の刺激が加えられただけで、前記多孔質構造体における細孔の配向が一定方向に容易に制御される。

<36> 混合が、50℃以下で行われる前記<35>に記載の有機金属錯体構造体の製造方法である。該有機金属錯体構造体の製造方法においては、高温に加熱することなく常温で原料を単に混合するだけで、前記有機金属錯体が効率的に得られる。

<37> 混合が、攪拌により行われる前記<35>から<36>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体の製造方法である。該有機金属錯体構造体の製造方法においては、原料を単に攪拌するだけで、前記有機金属錯体が効率的に得られる。

<38> 有機ポリマーの混合時における配合量が、(有機ポリマーのモル/金属イオンのモル) ≥ 20 、である前記<35>から<38>のいずれかである有機金属錯体構造体の製造方法である。該有機金属錯体構造体の製造方法においては、前記有機ポリマーと前記金属イオンとのモル比を20以上にすると、一定の直径(100～400 nm)の均一なナノワイヤ状の有機金属錯体構造体の結晶が効率的に得られる。

<39> 混合後に、得られた結晶乃至粉末に対し一方向から加圧する選択的配向処理を行う前記<35>から<38>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体の製造方法である。該選択配向処理を行うと、前記有機金属錯体構造体における細孔の向きがランダムであっても、これが効果的に一定方向を向くように選択的に制御され

る。

<40> 混合後に、得られた結晶乃至粉末に対し一方向から指で押して加圧する選択的配向処理を行う前記<35>から<38>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体の製造方法である。該選択配向処理を指圧で行うと、前記有機金属錯体構造体における細孔の向きがランダムであっても、これが効果的に一定方向を向くように選択的に制御される。

<41> 金属イオンが、該金属イオンを含む化合物として配合される前記<35>から<40>のいずれかに記載の有機金属錯体構造体の製造方法である。該有機金属錯体構造体の製造方法においては、前記金属イオンの原料供給、反応系での溶解が容易である。

図面の簡単な説明

- [0006] [図1]図1は、本発明の有機金属錯体構造体の反応式の一例を示す図である。
- [図2]図2は、本発明の有機金属錯体構造体における細孔の一例を示す概念図である。
- [図3]図3は、本発明の有機金属錯体構造体における細孔の一具体例を示す図である。
- [図4]図4は、本発明の有機金属錯体構造体における細孔の一例(多孔質構造CPL-1)を示す概念図である。
- [図5]図5は、本発明の有機金属錯体構造体における細孔の一例(多孔質構造CPL-1〜5)を示す概念図である。
- [図6]図6は、本発明の有機金属錯体構造体における有機金属層及びその連結状態の一例を示す概念図である。
- [図7]図7は、本発明の有機金属錯体構造体におけるピラーリガンドの一例を示す図である。
- [図8A]図8Aは、本発明の有機金属錯体構造体におけるピラーリガンドが伸長可能な場合の一例の構造を示す概念図である。
- [図8B]図8Bは、本発明の有機金属錯体構造体の細孔におけるメタンの吸脱着量とメタンのガス圧を示すグラフである。

[図9A]図9Aは、本発明の有機金属錯体構造体におけるピラーリガンドが変形可能な場合の一例の構造を示す概念図である。

[図9B]図9Bは、本発明の有機金属錯体構造体の細孔におけるメタノールの吸脱着量とメタノールの圧力を示すグラフである。

[図10]図10は、本発明の有機金属錯体構造体(図3)の H_2O 分子の吸脱着データを示すグラフである。

[図11]図11は、本発明の有機金属錯体構造体(図3)の H_2O 分子の吸脱着データを示すグラフである。

[図12]図12は、本発明の有機金属錯体構造体(図3)のメタノール分子の吸脱着データを示すグラフである。

[図13]図13は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(50当量)を変えて、かつ一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:1, 500)である。

[図14]図14は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(50当量)を変えて、かつ一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶のTEM電子顕微鏡写真である。

[図15]図15は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が1当量の場合に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:850)である。

[図16]図16は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が10当量の場合に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:1, 600)である。

[図17]図17は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が15当量の場合に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:900)である。

[図18]図18は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が20当量の場合に得られた有機金属錯体構造体の

結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:1, 500)である。

[図19]図19は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が0当量の場合(比較例)に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:7, 000)である。

[図20]図20は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が0当量の場合(比較例)であって、一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:4, 000)である。

[図21]図21は、上述の多孔質構造CPL-1を有する有機金属錯体構造体(図4)を製造するためのスキームを表す図である。

[図22]図22は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(0当量、1当量、10当量、15当量、20当量、30当量)を変えて、攪拌せずに混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶性の相違についてXRPDパターンを分析した結果のチャートである。

[図23]図23は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(0当量、1当量、10当量、15当量、20当量、30当量)を変えて、かつ一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶性の相違についてXRPDパターンを分析した結果のチャートである。

[図24]図24は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(50当量)を変えて、かつ一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶について近赤外吸収スペクトルパターンを分析した結果のチャートである。

[図25]図25は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(50当量)を変えて、かつ一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶についてXRPDパターンを分析した結果のチャートである。

[図26]図26は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量を20当量として得られた有機金属錯体構造体の結晶

のSEM電子顕微鏡写真(左図が倍率:11,000、右図が倍率:9,000)である。

[図27]図27は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量を10当量として得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:8,000)である。

発明を実施するための最良の形態

[0007] (有機金属錯体構造体)

本発明の有機金属錯体構造体は、金属イオンと、該金属イオンと結合可能な有機化合物と、該金属イオンと結合可能なピラーリガンドと、該金属イオンと相互作用可能な有機ポリマーとを含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を有してなり、多孔質構造を有する。

[0008] 前記有機金属錯体構造体においては、前記金属イオンと前記有機化合物と前記ピラーリガンドとのモル比(金属イオン:有機化合物:ピラーリガンド)が、略2:2:1及び略1:2:1のいずれかであるのが好ましい。

前記モル比が略2:2:1及び略1:2:1のいずれかであると、前記多孔質構造において、前記金属イオンと前記有機化合物とで形成される有機金属層の層面に対して交差方向乃至略直交方向に前記ピラーリガンドが結合し、その結果、略均一な大きさ、形状等を有しかつ規則的に配列した多数の細孔を前記有機金属層と前記ピラーリガントとにより画成することができる。なお、前記ピラーリガンドが、例えば2つの分子が π - π スタッキングにより相互作用しており、該 π - π スタッキングが解けた際に伸長可能である場合には、前記モル比が略1:2:1となる。

[0009] 前記金属イオンと前記有機化合物と前記ピラーリガンドとのモル比(金属イオン:有機化合物:ピラーリガンド)の分析方法としては、特に制限はなく、適宜選択した公知の方法が挙げられるが、例えば、X線構造解析法、元素分析法、などが好適に挙げられる。

[0010] 前記有機金属錯体構造体としては、式: $[\text{M}_2\text{Y}_2\text{L}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、で表される結晶水和物を含むのが好ましい。ただし、前記式において、前記Mは、後述する金属イオンを表し、前記Yは、後述する有機化合物を表し、前記Lは、後述するピラーリガンドを表し、前記x及び前記nは、整数を表す。例えば、図1上側に示す反応式のように、前

記金属イオンとして銅(Cu)を用い(原料としては、例えば $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い)、前記有機化合物としてピラジン-2, 3-ジカルボキシレート(pydc)を用い(原料としては、例えばピラジン-2, 3-ジカルボン酸ナトリウムを用い)、前記ピラーリガンドとしてピラジン(pyz)を用いた場合には、該有機金属錯体構造体は、式 $[\text{Cu}_2(\text{pydc})_2(\text{pyz})]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表される。

なお、前記Lが、2以上の有機ポリマーのうちの少なくとも2つが互いに π - π スタッキング等により相互作用しており、伸長可能なピラーリガンドである場合、前記有機金属錯体構造体は、式 $[\text{MY}_2\text{L}]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表される結晶水和物を含むのが好ましい。ただし、前記式において、前記M、Y、L、x及びnは、上述した通りである。

前記有機金属錯体構造体が前記式で表される結晶水和物を含む場合には、該有機金属錯体中に、大きさ、形状等が略均一な細孔が多数規則的に配列されてなる前記多孔質構造が存在し、これらの細孔に所望のゲストを吸着、脱離、配列等させることができる。その結果、該有機金属錯体構造体は、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物等として好適に使用することができる。

[0011] 前記有機金属錯体の結晶の組成式の決定方法としては、特に制限はなく、適宜選択した公知の方法が挙げられるが、例えば、X線構造解析法、元素分析法、などが好適に挙げられる。

[0012] ー多孔質構造ー

前記多孔質構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、一定の大きさの細孔が規則的に配列された構造であるのが好ましい。

この場合、前記有機金属錯体構造体においては、前記一定の大きさの細孔に、任意に又は選択的に所望のゲストを吸着、脱離、配列等させることができる。

[0013] 前記ゲストとしては、特に制限はなく、用途や目的等に応じて適宜選択することができる、例えば、原子、分子、などが挙げられる。前記原子としては、例えば、金属イオンなどが挙げられる。前記分子としては、例えば、ガス(気体)分子、無機化合物分子、有機化合物分子などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。

前記ゲストとして、例えば、金属イオン等を選択すると、該ゲストが吸着乃至配列された前記有機金属錯体構造体は電子分野、磁気分野、触媒分野、光学分野、医薬分野、ドラッグデリバリーシステム分野等に好適に使用することができる。前記ゲストとして、例えば、ガス(気体)分子等を選択すると、前記有機金属錯体構造体はガス吸蔵、ガスセンサー等に好適に使用することができる。

- [0014] 前記多孔質構造の具体的構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記金属イオンと前記有機化合物とで形成された有機金属の2以上の内の互いに隣接する2つが、長さ方向が略同向きにかつ略一定間隔で配列したピラーリガンドにより互いに連結された構造であるのが好ましい。

このような具体的構造の概念図としては、図2に示す通りであり、前記有機金属層(図2中の2D sheetsとして示される層)と、前記ピラーリガント(図2中のpillarとして示される棒状分子)とにより、該有機金属層の複数どうしが互いに連結されて三次元の多孔質構造(図2中の3D porous frameworkとして示される構造)などが挙げられる。

- [0015] 前記多孔質構造が前記有機金属錯体中に存在していることの分析方法としては、特に制限はなく、適宜選択した公知の方法が挙げられるが、例えば、X線回折法、ガス吸着法、熱分析法(重量、熱量)、などが好適に挙げられる。

- [0016] 前記多孔質構造が、前記具体的構造である場合には、前記有機金属層の複数が略並行に配置され、該有機金属層における互いに隣接する2つが、これらの層面と略直交方向に立設した状態で配列した前記ピラーリガンドにより連結されている結果(図2中段及び下段に示す構造単位参照)、前記有機金属層と前記ピラーリガントとにより囲まれて形成された細孔が複数規則的に配列されている。そして、該細孔の最小単位は、隣接する4つの前記ピラーリガンドと該ピラーリガンドで囲まれた前記有機金属層の領域とで画成された空間となる(図2中の3D porous frameworkとして示される構造及び図3右のPorous Space per 2Cuとして示される直方体構造参照)。

- [0017] なお、前記多孔質構造が、図3左及び図6右に示す具体例の場合には、ピラーリガンドが、銅(Cu)及びピラジン-2, 3-ジカルボキシレート(pzdc)で形成された有機金

属層の層面と略直交方向に長さ方向が配向し、規則的に配列されており、その内の隣接する4つのピラーリガンドと、該ピラーリガンドで囲まれた前記有機金属層における領域とで画成された空間が前記細孔の単位となる。

[0018] 前記多孔質構造がこのような具体的構造である場合、該多孔質構造における前記細孔に、所望の前記ゲストを任意乃至選択的、かつ規則的に吸脱着乃至配列させることができ、該多孔質構造を有する前記有機金属錯体構造体を、分子(ゲスト)吸着剤、分子(ゲスト)放出剤(供給剤)、分子(ゲスト)配列手段、分子(ゲスト)を規則的に配列させた複合材料等として、各種分野において好適に使用することができる。

[0019] 前記多孔質構造においては、互いに隣接する2つのピラーリガンドと、該2つのピラーリガンドに隣接しかつこれらと略平行に位置する2つのピラーリガンドと、これら4つのピラーリガンドによって囲まれた前記有機金属層における領域とで画成されてなる細孔の複数が、前記ピラーリガンドの配列方向に略平行な方向から見て略一定の大きさであるのが好ましい。

[0020] 前記多孔質構造における細孔の大きさの具体例としては、図5上段左側に示した具体例CPL-1〜5においては、前記多孔質構造における複数の前記細孔が、前記ピラーリガンドの配列方向に略平行な方向から見た場合に、以下の略一定の大きさを有している。なお、これらの具体例においては、いずれも、前記金属イオンが銅(Cu)であり、前記有機化合物がピラジン-2, 3-ジカルボキシレート(pydc)である。即ち、図4及び図5上段左側に示した前記具体例CPL-1の場合、前記ピラーリガンドがピラジン(pyz)であり、約 $4 \times 6 \text{ \AA}^2$ ($0.4 \times 0.6 \text{ nm}^2$)であり、図5上段中央に示した具体例CPL-2の場合、前記ピラーリガンドがビピリジン(bpy)であり、約 $8 \times 6 \text{ \AA}^2$ ($0.8 \times 0.6 \text{ nm}^2$)であり、図5上段右側に示した具体例CPL-3の場合、前記ピラーリガンドがジアザピレン(pyre)であり、約 $8 \times 3 \text{ \AA}^2$ ($0.8 \times 0.3 \text{ nm}^2$)であり、図5下段左側に示した具体例CPL-4の場合、前記ピラーリガンドがアゾピリジン(azpy)であり、約 $10 \times 6 \text{ \AA}^2$ ($1 \times 0.6 \text{ nm}^2$)であり、図5下段右側に示した具体例CPL-5の場合、前記ピラーリガンドがジピリジルエチレン(dpe)であり、約 $10 \times 6 \text{ \AA}^2$ ($1 \times 0.6 \text{ nm}^2$)である。

[0021] 前記細孔の大きさの測定方法としては、特に制限はなく、適宜選択した公知の方法

が挙げられるが、例えば、X線回折法、ガス吸着法、などが好適に挙げられる。

[0022] 前記有機金属錯体構造体の前記多孔質構造における細孔の大きさが、前記ピラーリガンドの配列方向に略平行な方向から見て略一定の大きさであると、前記ゲストの選択的な吸脱着や配列が可能となる。

[0023] 前記多孔質構造においては、前記細孔の大きさが、不変であってもよいし、可変であってもよい。前記細孔が、刺激によりその大きさが変化可能な場合には、該有機金属錯体構造体が硬い結晶であっても、該結晶における細孔内をフレキシブル構造となり、高機能となる。即ち、この場合、該有機金属錯体構造体においては、該細孔の径よりもやや大きなゲストであっても該細孔に吸脱着、配列等が可能となるため、該細孔の大きさの変化を公知の方法により検知乃至検出することにより、該細孔に対して前記ゲストが吸脱着したこと、などを検知乃至検出可能となるため、該有機金属錯体構造体をセンサー等の用途に好適に使用することができる。

[0024] 前記有機金属層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記金属イオンと前記有機化合物とで形成されているものが好適に挙げられ、該金属イオンの1つと該有機化合物の1つとで形成された有機金属層構造単位を複数有してなる(ポリマー化乃至架橋化した)ものが好適に挙げられる。

この場合、前記有機金属層においては、2つの前記有機金属層構造単位における各金属イオンに対し、これらの有機金属層構造単位とは別の1の前記有機金属層構造単位における有機化合物と、別の他の前記有機金属層構造単位における有機化合物とが、それぞれ架橋して金属イオン二量体ユニットが形成されているのが好ましい(図6左の網目構造におけるDcopper unit 参照)。前記有機金属錯体構造体における前記有機金属層において、該複合ユニットが形成されていると、該複合ユニットにおいて、1の前記有機金属層構造単位における前記金属イオンと、他の前記有機金属層構造単位における前記有機化合物(図6左のピラジニン-2, 3-ジカルボキシレート(pzdc)参照)とが架橋(ポリマー化)し、網目構造が形成される結果、所望の広さの前記有機金属層を形成することができる。

[0025] 前記有機金属層の金属イオン二量体ユニットにおける2つの前記金属イオンの内の、一の金属イオンに結合する第一のピラーリガンドの長さ方向の向きと、他の金属

イオンに結合する第二のピラーリガンドの長さ方向の向きとが、略逆向きであるのが好ましい。この場合、該有機金属錯体構造体においては、第一の前記有機金属層（図4及び図6の2D Layerと、これと平行して位置する層参照）における一方の面側に位置する第二の有機金属層と、該第一の有機金属層とが前記一のピラーリガンドにより連結され、前記一の有機金属層における他方の面側に位置する他の有機金属層と、該一の有機金属層とが前記他のピラーリガンドにより連結されているため、該有機金属層（図5及び図6中の2D Layer参照）を、長さ方向が同向きに配向しかつ規則的に配列した前記ピラーリガンドにより連結しつつ積層することができ、しかも該有機金属層と前記ピラーリガンドとで画成される前記細孔の大きさも略均一にすることができる。

[0026] ー金属イオン(金属原子)ー

前記金属イオン(金属原子)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、長周期型周期表における6族元素から12族元素の中から選択される元素のイオン(原子)が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記金属イオン二量体ユニットを形成可能とする観点からは、2価以上の金属イオンが好ましく、規則的な有機金属層を形成する観点からは、2価の金属イオンがより好ましく、銅イオン、ロジウムイオン、クロムイオン、モリブデンイオン、パラジウムイオン及び亜鉛イオンから選択される金属イオンが更に好ましく、入手が容易で、銅イオンが特に好ましい。

なお、前記金属イオンは、前記有機金属錯体構造体の製造の際の原料としては、該金属イオンを含む塩等の化合物を使用してもよい。

[0027] 前記金属イオンが前記有機金属錯体構造体中に含まれていることの分析方法としては、特に制限はなく、適宜選択した公知の方法が挙げられるが、例えば、吸収スペクトル測定、元素分析法、などが好適に挙げられる。

[0028] ー有機化合物ー

前記有機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記金属イオンに架橋可能な架橋配位子が好適に挙げられる。該有

機化合物が前記架橋配位子である場合には、前記金属イオンと前記有機化合物とで前記金属錯体層を形成することができる。

前記有機化合物の具体例としては、比較的安定で高強度な前記有機金属層を形成する観点からは、環状構造を有する化合物が好適に挙げられる。

前記環状構造を有する化合物としては、例えば、脂環式化合物及びその誘導体、芳香族化合物及びその誘導体、ヘテロ芳香族化合物及びその誘導体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ヘテロ芳香族化合物及びその誘導体から選択されるものが好ましい。この場合、前記有機金属錯体構造体においては、該有機化合物におけるヘテロ原子が一の金属イオンに対して配位結合可能であると共に、該有機化合物における架橋性部が他の金属イオンに対して架橋可能である。

[0029] 前記有機化合物が、前記ヘテロ環式化合物及びその誘導体である場合、その具体例としては、ピリジン-2, 3-ジカルボキシレート(pzdc)、などが好適に挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよい、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ピリジン-2, 3-ジカルボキシレート(pzdc)が好ましい。この場合、該ピリジン-2, 3-ジカルボキシレート(pzdc)における窒素原子が一の金属イオンに対して配位結合可能であると共に、該ピリジン-2, 3-ジカルボキシレート(pzdc)におけるカルボキシレート部が他の金属イオンに対して架橋可能である。

[0030] 前記有機化合物が前記有機金属錯体構造体中に含まれていることの分析方法としては、特に制限はなく、適宜選択した公知の方法が挙げられるが、例えば、元素分析法、X線回折法、などが好適に挙げられる。

[0031] ーピラーリガンドー

前記ピラーリガンドとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記有機金属層間に安定な前記細孔を形成する観点からは、環状構造を有する化合物が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記環状構造を有する化合物としては、例えば、脂環式化合物及びその誘導体、

芳香族化合物及びその誘導体、ヘテロ芳香族化合物及びその誘導体、などが挙げられるが、これらの中でも、ヘテロ芳香族化合物及びその誘導体から選択されるものが好ましい。前記ピラーリガンドが前記ヘテロ芳香族化合物及びその誘導体から選択される場合、該ヘテロ芳香族化合物等が前記金属イオンに対して相互作用乃至架橋し、3次元構造が形成され、前記多孔質構造が構築される。

また、前記ピラーリガンドとしては、ヘテロ原子を両末端に有してなる化合物が好ましく、該ピラーリガンドが前記ヘテロ環式化合物及びその誘導体である場合には、該ヘテロ芳香族化合物におけるヘテロ原子が該ピラーリガンドの両末端に有する化合物が好ましい。該ピラーリガンドが、該ヘテロ原子を両末端に有してなる化合物である場合、一端に位置する前記ヘテロ原子が一の金属イオンに対して相互作用乃至架橋し、他端に位置する前記ヘテロ原子が他の金属イオンに対して相互作用乃至架橋し、3次元構造が形成され、前記多孔質構造が構築される。

[0032] 前記ピラーリガンドの具体例としては、ピラジン(図7下段のpyz)、ビピリジン(図7下段のbpy)、アゾピリジン(図7下段のazpy)、ジピリジルエチレン(図7下段のdpe)、ジピリジルベンゼン(図7下段のdpb)、ジピリジルグリコール(図7下段のdpyg)、ジピリジルエタン(図7下段のdpetha)、ジピリジルプロパン(図7下段のdppro)、ジヒドロキシ安息香酸(dhba)、エチレングリコールの両端にピリジンが結合したもの(dpyg)、などが挙げられる。

なお、前記ピラーリガンドが前記ピラジン(図7下段のpyz)である場合、前記有機金属錯体構造体は、図5上段左側に示した前記具体例CPL-1の構造を有し、平板結晶として好適に得られる。前記ピラーリガンドがビピリジン(図7下段のbpy)である場合、前記有機金属錯体構造体は、図5上段中央に示した具体例CPL-2の構造を有し、ワイヤー状結晶として好適に得られる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記ピラーリガンドがこれらの場合、これらのピラーリガンドにおける、一端に位置する窒素原子が一の金属イオンに対して相互作用し、他端に位置する窒素原子が他の金属イオンに対して相互作用乃至架橋し、3次元構造が形成され、前記多孔質構造が構築される。

[0033] 本発明においては、図2中段に示す通り、前記ピラーリガンドの分子長(長さ方向の

長さ)を適宜変更し選択することにより、前記細孔の大きさ(容積、高さ、深さ)を自在に変更することができ、該ピラーリガンドを目的に応じて、例えば該細孔に吸脱着等させる前記ゲストの種類、大きさ等に応じて適宜選択することによって、所望の大きさの細孔が規則的に配列した前記多孔質構造を設計することができる。また、同様に、前記有機金属層における前記有機化合物の分子構造、分子長等によっても、前記細孔の大きさ(容積、幅)を自在に変更することができ、該有機化合物を目的に応じて、例えば該細孔に吸脱着等させる前記ゲストの種類、大きさ等に応じて適宜選択することによって、所望の大きさの細孔を規則的に配列した前記多孔質構造を設計することができる。しかも、前記有機金属錯体構造体においては、前記金属イオンと前記有機化合物と前記ピラーリガンドとにより構築される前記多孔質構造が、前記有機ポリマーとコンポジット化して、モルフォロジーと大きさが制御される結果、小さな圧力等の刺激が加えられただけで、前記多孔質構造体における細孔の配向が一定方向に容易に制御される。

[0034] なお、例えば、前記ピラーリガンドとして、分子長(長さ方向の長さ)の異なる化合物を2種以上用いて前記有機金属錯体構造体を設計すると、ある前記有機金属層の2層は、分子長のより短いピラーリガンドによって連結し、別の前記有機金属層の2層は、分子長のより長いピラーリガンドによって連結することができ、前記有機金属錯体構造体における前記金属層の層間距離を、使用した前記ピラーリガンドの種類数に応じて変化乃至変更させることができる。

[0035] 前記ピラーリガンドは、通常、その長さは不変であるが、伸縮可能及び変形可能の少なくともいずれかであってもよい。

前記ピラーリガンドが伸縮可能及び変形可能の少なくともいずれかである場合、前記有機金属錯体構造体が硬い結晶であるにも拘らず、その内部構造はフレキシブルなものとなり、該有機金属錯体構造体における前記細孔の大きさが増減可変となり、高機能・高性能な前記有機金属錯体構造体が得られる。なお、伸長可能及び変形可能の少なくともいずれかである前記ピラーリガンドの中でも、刺激により伸長可能及び変形可能の少なくともいずれかであるものが好ましい。そして、該刺激としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記細孔に前記

ゲストが吸脱着された際に該ゲストから受ける圧力、分子間力などが好適に挙げられる。

前記ピラーリガンドが前記刺激により伸縮可能及び変形可能の少なくともいずれかである場合、前記細孔に、例えば、該細孔の径よりもやや大きな径を有する前記ゲストが吸着されると、該ゲストの吸着による刺激(前記ピラーリガンドに加えられる加圧力・押圧力)により、該ピラーリガンドが伸長及び変形の少なくともいずれかをする結果、前記細孔の大きさが増大する。逆に、該ゲストが前記細孔から脱離すると、該ゲストの脱離による刺激(前記ピラーリガンドに加えられる加圧力・押圧力の解除)により、前記ピラーリガンドが伸長状態から元の状態に戻る結果、前記細孔の大きさが元に戻る。

[0036] 前記ピラーリガンドが伸長可能なものの具体例としては、2以上の有機ポリマーを有してなり、該2以上の有機ポリマーのうちの少なくとも2つが互いに、例えば、 π - π スタッキング、水素結合などにより相互作用しているものが好適に挙げられる。

この場合、前記ピラーリガンドにおける前記 π - π スタッキング、水素結合等の相互作用の維持又は解除により、該有機金属錯体構造体における前記細孔の構造がフレキシブルとなり、該細孔の大きさ(容積、高さ、深さ)が可変となる。そして、例えば、前記細孔に、該細孔の径よりもやや大きな径を有する前記ゲストが吸着されると、該ゲストの吸着による刺激により、前記2つの有機ポリマー間の π - π スタッキング、水素結合等の相互作用が解かれ、前記ピラーリガンドが伸長し、前記細孔の大きさ(容積、高さ、深さ)が増大する。一方、前記ゲストが前記細孔から脱離すると、前記2つの有機ポリマーが再び互いに π - π スタッキング、水素結合等により相互作用し合い、前記ピラーリガンドが元の長さに戻り、前記細孔の大きさが元に戻る。

[0037] 図8A及び図8Bは、前記有機金属錯体構造体における、前記ピラーリガンドが、2以上の有機ポリマーが π - π スタッキングにより相互作用してなる場合の例である。ここでは、前記有機金属層は、前記金属イオンとしての銅(II)と、前記有機化合物としての4, 4'-ビピリジンとで形成されている。該有機金属層のうちの隣接する2層について見てみると、そのうちの1の有機金属層に前記ピラーリガンドとしてのジヒドロキシ安息香酸(dhba)の一端が結合しているが、他の有機金属層には該ジヒドロキシ安

息香酸(dhba)における他端は結合していない。一方、前記他の有機金属層には前記ジヒドロキシ安息香酸(dhba)とは別のジヒドロキシ安息香酸(dhba)の一端が結合しているが、前記一の有機金属層には該ジヒドロキシ安息香酸(dhba)の他端は結合していない。該一の有機金属層と該他の有機金属層との間で、該一の有機金属層に結合した前記ジヒドロキシ安息香酸(dhba)と、該他の有機金属層に結合した前記ジヒドロキシ安息香酸(dhba)とが、入れ子構造になっており、互いのヘテロ芳香族環構造における π 電子と π 電子とがスタッキングした状態にある。図8Aに示す有機金属錯体構造体においては、前記ピラーリガンドが、2つの前記ジヒドロキシ安息香酸(dhba)が互いに π - π スタッキングにより相互作用してなる、見かけ上1つの構造体である。このピラーリガンドは、前記細孔に刺激、例えば、該細孔にその径よりもやや大きな径を有するゲストが吸着されることによる刺激が加えられると、前記 π - π スタッキングの相互作用を解き、伸長することができる。その結果、前記細孔の大きさが可変となる。なお、該有機金属錯体構造体の組成は、 $[\text{Cu}(\text{dhba})_2(4, 4'\text{-bpy})]$ 、で表される。

[0038] 実際、図8Aに示す有機金属錯体構造体に対し、温度298Kで、ガス圧を徐々に上げていきながらメタン(ガス)を吸脱着させると、図8Bに示すようなグラフが得られる。即ち、まず、前記有機金属錯体構造体に対し、ガス圧を上げていきながらメタン(ガス)を吸着させる。該有機金属錯体構造体における前記細孔の大きさは、該メタンの分子よりも小さいため、ガス圧が8atm未満の低いうちは該メタンの分子は前記細孔に吸着されない。ところが、ガス圧が8atm以上となると、該メタンによる前記細孔への加圧力乃至押圧力の刺激により、前記ピラーリガンドを構成する2つの前記ジヒドロキシ安息香酸(dhba)による π - π スタッキングの相互作用が解け、該ピラーリガンドが伸長する。その結果、前記細孔の大きさが前記メタンを吸着可能な大きさに増大し、メタンの分子が前記細孔に急激に吸着される。一方、逆に、ガス圧を徐々に下げていくと、前記メタンが前記細孔から徐々に脱離していくが、前記吸着の場合と異なり、ガス圧8atmを境に急激に前記メタンが脱離することはない。前記細孔における前記メタンの吸着量とメタンのガス圧との関係を示す図8Bのグラフでは、前記メタンの吸着のトレンドと脱離のトレンドとが一致しておらず、ヒステリシスを示すが、このヒステリ

シスは、前記ピラーリガンドが伸長可能な構造を有しており、前記有機金属錯体構造体における前記細孔の大きさが変化し、全体の結晶構造が変化したことに起因している。

[0039] 前記ピラーリガンドが変形可能なものの具体例としては、例えば、その構造の一部に変形可能な柔らかい分子を有するものなどが好適に挙げられる。該分子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、鎖状分子などが挙げられ、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、エチレングリコールが好ましい。変形可能なピラーリガンドの具体例としては、両端にピリジンが結合したエチレングリコール(dpyg)、などが好適に挙げられる。

この場合、前記ピラーリガンドにおける前記変形可能な柔らかい分子により、該有機金属錯体構造体における前記細孔の構造がフレキシブルとなり、該細孔の大きさ(容積、高さ、深さ)が可変となる。そして、例えば、前記細孔に、該細孔の径よりもやや大きな径を有する前記ゲストが吸着されると、該ゲストの吸着による刺激により、前記変形可能な柔らかい分子が屈曲構造から伸長構造に変化し、その結果、前記ピラーリガンドが伸長し、前記細孔の大きさ(容積、高さ、深さ)が増大する。一方、前記ゲストが前記細孔から脱離すると、前記変形可能な柔らかい分子が伸長構造から屈曲構造に変化し、その結果、前記ピラーリガンドが元の長さに戻り、前記細孔の大きさが元に戻る。

[0040] 図9A及び図9Bは、前記有機金属錯体構造体における、前記ピラーリガンドが、その構造の一部に変形可能な柔らかい分子を有してなる場合の例である。ここでは、前記有機金属層は、前記金属イオンとしての銅(II)と、前記有機化合物としての4, 4'-ビピリジンとで形成されている。該有機金属層のうちの隣接する2層は、前記ピラーリガンドとしての、両端にピリジンが結合したエチレングリコール(dpyg)により連結されている。図9Aに示す有機金属錯体構造体においては、前記ピラーリガンドが、その一部に変形可能なエチレングリコールを有しているため、該有機金属錯体構造体における前記細孔に刺激、例えば、該細孔にその径よりもやや大きな径を有するゲストが吸着されることによる刺激が加えられると、前記エチレングリコールの分子が伸長し

、その結果、前記細孔の大きさが可変となる。

[0041] 実際、図9Aに示す有機金属錯体構造体に対し、温度298Kで、圧力(P/P_0)を徐々に上げていながらメタノール蒸気を吸脱着させると、図9Bに示すようなグラフが得られる。即ち、まず、前記有機金属錯体構造体に対し、圧力(P/P_0)を上げていながらメタノール蒸気を吸着させる。該有機金属錯体構造体における前記細孔の大きさは、該メタノールの分子よりも小さいため、圧力(P/P_0)が0.2未満の低いうちは該メタノールの分子は前記細孔に吸着されない。ところが、圧力(P/P_0)が0.2以上となると、該メタノールによる前記細孔への加圧力乃至押圧力の刺激により、前記ピラーリガンドを構成するエチレングリコールが屈曲構造から伸長構造に変化し、該ピラーリガンドが伸長する。その結果、前記細孔の大きさが前記メタノールを吸着可能な大きさに増大し、メタノールの分子が前記細孔に急激に吸着される。一方、逆に、圧力(P/P_0)を徐々に下げていくと、前記メタノールが前記細孔から徐々に脱離していくが、前記吸着の場合と異なり、圧力(P/P_0)0.2を境に急激に前記メタノールが脱離することはない。前記細孔における前記メタノールの吸着量とメタノールの圧力(P/P_0)との関係を示す図9Bのグラフでは、前記メタノールの吸着のトレンドと脱離のトレンドとが一致しておらず、ヒステリシスを示すが、このヒステリシスは、前記ピラーリガンドが変形可能な構造を有しており、前記有機金属錯体構造体における前記細孔の大きさが変化し、全体の結晶構造が変化したこと起因している。

[0042] 前記ピラーリガンドが前記有機金属錯体構造体中に含まれていることの分析方法としては、特に制限はなく、適宜選択した公知の方法が挙げられるが、例えば、元素分析法、X線回折測定法、などが好適に挙げられる。

[0043] 前記有機化合物及び前記ピラーリガンドの親和性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、親水性、疎水性のいずれであってもよい。

前記有機化合物及び前記ピラーリガンドの親和性が、共に親水性であれば、これらを構成要素とする前記細孔の内部の親和性も親水性となり、共に疎水性であれば、前記細孔の内部の親和性も疎水性となり、また、互いに異なる親和性であれば、前記細孔の内部の親和性は、前記有機化合物に近い領域と、前記有機化合物から離れた領域とで互いに逆の親和性を示す。

[0044] 後者の場合、即ち前記細孔の内部において異なる親和性を示す領域が存在する場合の例としては、例えば、図3左に示すように、前記金属イオンとしての銅(Cu)及び前記有機化合物としてのピラジン-2, 3-ジカルボキシレート(pzdc)で形成された前記有機金属層(図3中のCu-pzyc Layer)は、水素結合サイト(プロトンを受容体)が存在し、親水性であり、互いに対向する該有機金属層どうしを連結する前記ピラーリガンドとしてのジピリジルエタン(dpe)は、疎水性である。このため、これらにより画成された前記細孔においては、前記有機金属層側は親水性的な親和性を示し、該有機金属層から離れた中央部付近では疎水性的な親和性を示す。

[0045] 図3に示す細孔に対し、温度298Kで、圧力(P/P_0)を徐々に上げていながら水蒸気を吸脱着させると、図10及び図11に示すようなグラフが得られる。即ち、まず、前記有機金属錯体構造体に対し、圧力(P/P_0)を上げていながら水分子を吸着させる。該水分子は、圧力(P/P_0)が、0.19未満では前記細孔に吸着されず、0.19付近で第一次の吸着が起こり、0.48付近で第二次の吸着が起こり、0.74付近で第三次の吸着が起こる。

これは、水分子が親水性の極性分子であるのに対し、前記細孔が、前記有機金属層側は親水性を示し、中央付近は疎水性を示す両親媒性を示すことから、前記第一次の吸着時に前記水分子が前記細孔における親水性領域に吸着され、前記第二次の吸着時に前記水分子が前記細孔における親水性領域と疎水性領域との境界領域に吸着され、前記第三次の吸着時に前記水分子が前記細孔における疎水性領域に吸着されたことを示している。

[0046] 図3に示す細孔に対し、温度298Kで、圧力(P/P_0)を徐々に上げていながらメタノール蒸気を吸脱着させると、図12に示すようなグラフが得られる。即ち、まず、前記有機金属錯体構造体に対し、圧力(P/P_0)を上げていながらメタノール分子を吸着させる。該メタノール分子は、圧力(P/P_0)が、0.2未満では前記細孔に吸着されず、0.2付近で急激な吸着が起こり、前記細孔内へのメタノール分子の吸着が完了する。

これは、上述の水分子の場合とは異なり、前記メタノール分子が、親水性を示す水酸基部分と疎水性を示すメチル基部分とを有し、分子としては両親媒性を示すため、

吸着時に、該メタノール分子における、親水性を示す水酸基部分が前記細孔内で親水性を示す側(前記有機金属層側)に位置し、疎水性を示すメチル基部分が前記細孔内で疎水性を示す中央付近に位置するように、前記細孔内で自己配列しつつ吸着されたことを示している。

[0047] ー有機ポリマーー

前記有機ポリマーとしては、前記金属イオンと相互作用(配位結合、静電相互作用など)可能である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イオン性ポリマー、などが挙げられる。

本発明の有機金属錯体構造体においては、前記イオン性ポリマーが、該有機金属錯体構造体の構築時に前記金属イオンに相互作用することにより、該金属イオンの前記有機化合物及び／又は前記ピラーリガンドとの反応性が変化する結果、その結晶性(サイズ、次元等)が制御される。

[0048] 前記イオン性ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、両性ポリマーなどが挙げられる。

前記カチオン性ポリマーとしては、アンモニウム基を有するものが好適に挙げられ、具体的には、ポリジアリルジメチルアンモニウムなどが好適に挙げられる。

前記アニオン性ポリマーとしては、例えば、アクリル酸基、スルホン酸基、カルボキシレート基などを有するものが好適に挙げられ、具体的には、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリスルホン酸、などが好適に挙げられる。

前記両性ポリマーとしては、例えば、両性界面活性剤、ベタイン化合物、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記有機金属錯体構造体の結晶性(サイズ、次元等)の制御性に優れる点で、前記アニオン性ポリマーが好ましく、前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)がより好ましい。

前記有機ポリマーの分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、重量平均分子量で、数万ー数十万程度であるのが好ましい。

前記有機ポリマーの重量平均分子量が、前記数値範囲内にあると、前記有機金属錯体分子の構築時に前記有機ポリマーが前記金属原子に効果的に相互作用して、該金属原子の前記有機化合物及び／又は前記ピラーリガンドとの反応性が変化する結果、その結晶性(サイズ、次元等)が所望に制御可能となる。

[0049] 前記有機ポリマーが前記有機金属錯体構造体中に含まれていることの分析方法としては、特に制限はなく、適宜選択した公知の方法が挙げられるが、例えば、元素分析法、IR分析法、X線光電子分光測定法、などが好適に挙げられる。

[0050] ーその他の成分ー

前記その他の成分としては、特に制限はなく、本発明の効果を害さない範囲において、目的に応じて適宜選択し、使用することができる。

[0051] ー結晶ー

本発明の有機金属錯体構造体は、結晶として得ることができ、該結晶としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、図13及び図14に示すワイヤー状、図15～図20に示す板状、粒状、などが挙げられる。

前記結晶の大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記板状の場合には、例えば、その厚みが、0.1～5 μm 程度であり、その板面の最大径が、2～100 μm 程度であり、前記粒状の場合には、例えば、その平均粒径が、0.1～1 μm 程度であり、前記ワイヤー状の場合には、例えば、その長さが、2～100 μm 程度であり、その直径が、0.1～1 μm 程度である。

[0052] ー用途ー

本発明の有機金属錯体構造体は、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物等として好適に使用することができ、ゲスト(標的)の効率的乃至選択的な吸着、脱離、配列等に特に好適に使用することができ、後述する本発明の機能性膜、機能性複合材料、機能性構造体、吸脱着センサーに特に好適に使用することができる。

[0053] (有機金属錯体構造体の製造方法)

本発明の有機金属錯体構造体は、本発明の有機金属錯体構造体の製造方法により特に好適に製造することができる。以下、本発明の有機金属錯体構造体の製造方

法について説明する。

本発明の有機金属錯体構造体においては、前記金属イオンと、該金属イオンと結合可能な有機化合物と、該金属イオンと結合可能なピラーリガンドと、該金属イオンと相互作用可能な有機ポリマーとを混合することを含み、好ましくは該混合後に生成した結晶に選択配向処理することを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の処理を含む。

[0054] 一混合一

前記混合の温度としては、例えば、加熱のためのエネルギー、コスト、設備等が不要であり、安全であり、産業上極めて有利な点で、50℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましく、室温付近が特に好ましい。

前記混合の時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記混合の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、単なる原料の添加のみによる混合(無攪拌混合)や、攪拌(攪拌混合)、等が挙げられる。該攪拌としては、例えば、エアフロー式、プロペラ式、スターラー式、手動式などのいずれであってもよいが、エアフロー式が好ましい。

前記混合の際の原料の添加順序としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、全部を同時に添加してもよいし、順番をつけて添加してもよいが、始めに前記金属イオンの原料を添加し、次に前記有機ポリマーの原料を添加し、次に前記ピラーリガンドの原料を添加し、最後に前記有機化合物の原料を添加する態様などが挙げられる。前記混合の際の原料の添加順序、前記混合の方法等によって、得られる前記有機金属錯体の結晶性(大きさ、次元)を制御することができる。

[0055] 前記混合の際における原料の配合量としては、モル比(前記金属イオン:前記有機化合物:前記ピラーリガンド)が2:2:1及び1:2:1のいずれかとなるように選択するのが好ましい。この場合、原料の無駄が少なくなり、収率良く前記有機金属錯体構造体を得られる点で有利である。なお、前記原料のモル比を1:2:1となるように選択すると、前記ピラーリガンドが、2つの分子が π - π スタッキングしてなる構造の前記有機

金属錯体構造体が得られる。

- [0056] 前記混合の際における前記有機ポリマー(例えば、ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)など)の配合量としては、特に制限はなく、得られる結晶の形状等や目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、図5上段中央に示した具体例CPL-1の場合、即ち前記ピラーリガンドがピラジン(pyz)である場合などにおいては、前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)等の前記有機ポリマーの配合量を増やしていくと、平板結晶が容易にかつ収率良く得られ、その結晶サイズ(板面の大きさ)が大きくなり、一方、図5上段中央に示した具体例CPL-2の場合、即ち前記ピラーリガンドがビピリジン(bpy)である場合などにおいて、前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)等の前記有機ポリマーの配合量を増やしていき、特に、(有機ポリマーのモル/金属イオンのモル) ≥ 20 であると、一定の直径(100~400nm)の均一なナノワイヤ状の結晶が容易にかつ収率良く得られる。

- [0057] なお、前記混合の際、前記金属イオンの原料としては、反応系での溶解の容易等の観点から、該金属イオンの塩などの該金属イオンを含む化合物などが好適に使用することができる。該金属イオンの塩としては、例えば、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、前記有機化合物、前記ピラーリガンド、前記有機ポリマーについては、そのものを原料として好適に使用することができる。

- [0058] 一選択配向処理—

前記選択配向処理は、前記混合後に生成した結晶に対し、その配向に選択的配向性を持たせる処理であり、その方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した方法が挙げられるが、例えば、前記混合後に得られた結晶乃至粉末に対し一方向から加圧する方法などが好適に挙げられる。

前記混合後に得られた結晶乃至粉末に対する、一方向からの加圧は、例えば、前記結晶乃至粉末を上から手や指などで押す等して軽く加圧すること等により行うことができる。

前記加圧の大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記結晶乃至粉末を破壊しない程度である。

以上の選択配向処理を行うことにより、前記有機金属錯体構造体における細孔の向きが当初はランダムであっても、これを効果的に一定方向を向くように選択的に制御することができる。

[0059] ーその他の処理ー

前記その他の成分としては、特に制限はなく、本発明の効果を害さない範囲において、目的に応じて適宜選択し、使用することができ、例えば、前記混合の後に行う遠心分離処理、洗浄処理、乾燥処理などが挙げられる。

前記遠心分離処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、遠心分離機を用いた遠心分離処理などが挙げられる。

前記洗浄処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水洗などが挙げられる。

前記乾燥処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、風乾、乾燥器による乾燥などが挙げられる。

[0060] 本発明の有機金属錯体の製造方法では、特に加熱等が不要であり、室温にて、該有機金属錯体構造体の原料を単に攪拌等して混合するだけで、前記有機金属錯体が効率的に得られるため、極めて省エネルギーで製造効率に優れる。本発明の有機金属錯体の製造方法においては、前記混合により前記有機金属錯体構造体が生成する際、前記金属イオンと前記有機化合物と前記ピラーリガンドとにより構築される前記多孔質構造が、前記有機ポリマーとコンポジット化することにより、モルフォロジーと大きさが制御される結果、小さな圧力等の刺激が加えられただけで、前記多孔質構造体における細孔の配向が一定方向に容易に制御される。そして、前記混合後に前記選択配向処理を行うと、前記有機金属錯体構造体における細孔の向きが一定方向を向くように選択的に制御される。

[0061] (機能性膜)

本発明の機能性膜は、本発明の有機金属錯体構造体を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。

前記その他の成分としては、本発明の機能性膜の機能を害さない範囲で使用することができ、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、バイン

ダー樹脂、などが挙げられる。該バインダー樹脂としては、例えば、水溶性バインダー、水分散性バインダー、水不溶性バインダー、などが挙げられる。

前記機能性膜の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した公知の方法に従って製造することができ、例えば、前記有機金属錯体構造体を含有する塗布液を調製した後、該塗布液を基板上に塗布し、乾燥等することにより、製造することができる。

本発明の機能性膜は、前記ゲスト(標的)を吸脱着、配列等させるのに好適に使用することができる。

[0062] (機能性複合材料)

本発明の機能性複合材料は、本発明の前記有機金属錯体構造体における前記細孔に、前記ゲスト(標的)を吸着乃至配列させてなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の処理をしてなる。

前記ゲストの吸着乃至配列の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、一定の温度条件下で、前記ゲスト分子(好ましくは気体分子の状態のもの、超臨界流体分子の状態のもの)の圧力を徐々に上昇させる方法、などが挙げられる。

前記その他の処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記洗浄処理、前記乾燥処理、などが挙げられる。

本発明の機能性複合材料においては、前記ゲストが規則的に配列されていることに起因する機能、又は、前記ゲストが脱離することに起因する機能が付加されているため、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

[0063] (機能性構造体)

本発明の機能性構造体は、本発明の前記有機金属錯体構造体を基板上に有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材等を有してなる。

前記基板としては、その材料、大きさ、形状、構造等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリコン基板等が好適に挙げられる。

。

本発明の機能性構造体においては、本発明の前記有機金属錯体構造体における前記細孔内に前記ゲストが吸着乃至配列されていてもよい。

前記その他の部材としては、特に制限はなく、該機能性構造体の用途等に応じて適宜選択することができる。

本発明の機能性構造体においては、前記有機金属錯体構造体が前記基板上に強い選択配向性を示す状態で配列されているため、高機能であり、特にセンサー等の分析用途等に好適に使用することができる。

本発明の機能性構造体は、前記有機金属錯体における前記細孔内に前記ゲストが吸着乃至配列されている場合には、該ゲストが吸着乃至配列されていることに起因する機能、又は、前記ゲストが脱離することに起因する機能が付加されているため、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

[0064] (吸脱着センサー)

本発明の吸脱着センサーは、本発明の前記有機金属錯体構造体と、該有機金属錯体構造体における前記細孔にゲストが吸着されたことを検出する検出手段とを少なくとも有してなり、更に適宜選択したその他の手段を有してなる。

前記検出手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機金属錯体構造体の電気抵抗値の変化等を検知することにより、前記ゲストが該有機金属錯体構造体に吸着乃至そこから脱離したことを検出する手段、などが挙げられる。

前記その他の手段としては、特に制限はなく、用途等に応じて適宜選択することができる。

本発明の吸脱着センサーにおいては、前記有機金属錯体構造体における細孔に検出標的である他の分子が吸着する。すると、それを前記検出手段が検出する。その結果、該検出標的である他の分子の存在が検出される。

[0065] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこの実施例に何ら限定されるものではない。

図21に示すような反応により、上述の多孔質構造CPL-1を有する有機金属錯体

構造体(図4)を常温(25℃)で製造した。即ち、まず、前記金属イオンとして銅(II)を用いるため、その原料として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の8.3mMを用い、これに対し、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)(アルドリッチ社製)を添加した。次に、前記ピラーリガンドとしてのピラジン(pyz)の0.21Mを添加し、続いて、前記有機化合物としてのピラジン-2,3-ジカルボキシレート(pzdc)の8.3mMを添加し、これを一日間静置させた状態で常温(25℃)にて混合させた。その後、遠心分離を行い、結晶を2回水洗することにより、前記多孔質構造CPL-1を有する有機金属錯体構造体(図4)を製造した。

[0066] なお、得られた有機金属錯体構造体の結晶は、X線回折測定法により、式： $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、で表されることを確認した。また、該有機金属錯体構造体中に、前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)が含まれていることを、X線光電子分光法、IR測定法により確認した。また、得られた有機金属錯体構造体が、図4に示すような多孔質構造(前記CPL-1)を有していることを、X線回折測定法により分析し、確認した。その結果、該多孔質構造においては、互いに隣接する2つのピラーリガンドと、該2つのピラーリガンドに隣接しかつこれらと略平行に位置する2つのピラーリガンドと、これら4つのピラーリガンドによって囲まれた有機金属層における領域とで画成されてなる複数の細孔が、前記ピラーリガンドの配列方向に略平行な方向から見て、図4に示すような構造を有しており、該細孔が略一定の大きさ、 $4 \times 6 \text{ \AA}$ ($0.4 \times 0.6 \text{ nm}^2$)であった。

[0067] 図22は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(0当量、1当量、10当量、15当量、20当量、30当量)を変えて、一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶性の相違についてXRPDパターンを分析した結果である。図22の右欄の数値が、前記添加量を意味する。なお、最下行の30当量は、1ヶ月間静置後のデータである。前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の添加量が、1当量、10当量、15当量、20当量、及び30当量の場合が、本発明の実施例に該当し、0当量の場合が比較例に該当する。得られた有機金属錯体構造体の平板結晶の粒径は、前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の添加量が0当量の場合には $3 \mu\text{m}$ であり、1当量の場合には1

5 μm であり、10当量の場合には50 μm であり、15当量の場合には70 μm であり、20当量の場合には80 μm であった。

XRPDパターンのチャートにおいては、0k0のピークが強調され、かつ他のピークが小さくなってくるほど、結晶内の前記細孔の配向が揃っていることを意味する。

[0068] 図15は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が1当量の場合(実施例)に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:850)である。図16は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が10当量の場合(実施例)に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:1,600)である。図17は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が15当量の場合(実施例)に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:900)である。図18は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が20当量の場合(実施例)に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:1,500)である。前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が多くなるほど、大きな板状結晶が得られていた。

なお、図19は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が0当量の場合(比較例)に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:7,000)である。

[0069] また、図23は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(0当量、1当量、10当量、15当量、20当量、30当量)を変えて、かつ一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶性の相違についてXRPDパターンを分析した結果である。図23の右欄の数値が、前記添加量を意味する。前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の添加量が、1当量、10当量、15当量、20当量、及び30当量の場合が、本発明の実施例に該当し、0当量の場合が比較例に該当する。

XRPDパターンのチャートにおいては、0k0のピークが強調され、かつ他のピーク

が小さくなってくるほど、結晶内の前記細孔の配向が揃っていることを意味する。

なお、図20は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が0当量の場合(比較例)であって、一日間攪拌して混合させた後に得られた有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真倍率:4,000である。

[0070] 図24は、前記ピラーリガンドとしてのピラジン(pyz)をビピリジン(bpy)に変え、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量(50当量)を変えて、かつ一日間攪拌して混合させた後、得られた有機金属錯体構造体の結晶に対し、手で上から軽く加圧したものについて近赤外吸収スペクトルパターンを分析した結果である。

[0071] 図25は、同じ有機金属錯体構造体の結晶について粉末X線回折パターンを分析した結果である。図25の下側のチャート(得られた有機金属錯体構造体の結晶に対し、手で上から軽く加圧した場合)では、0k0のピークが強調されており、結晶内の前記細孔の配向が揃っていることを意味している。

[0072] 図13は、同じ有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(倍率:1,500)であり、図14は、同じ有機金属錯体構造体の結晶のTEM電子顕微鏡写真である。前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)を添加して攪拌して混合すると、ワイヤー状結晶が得られていた。そして、このワイヤー状結晶は、結晶成長が異方的であるために、前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)を添加せずに得られたバルク結晶とは異なる近赤外吸収スペクトルパターンを示し(図24参照)、また、このワイヤー状結晶は、前記ポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)を添加せずに得られたバルク結晶とは異なるXRPDパターンを示し(図25中の下方に位置するグラフ)、平面に沿って並び易いという選択配向性を示す。

[0073] 図26は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量を20当量として得られたワイヤー状の有機金属錯体構造体の結晶のSEM電子顕微鏡写真(左図が倍率:11,000、右図が倍率:9,000)である。図27は、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量を10当量として得られた有機金属錯体構造体の結晶の

SEM電子顕微鏡写真(倍率:8,000)である。これらのSEM電子顕微鏡写真から、前記有機ポリマーとしてポリビニルスルホン酸ナトリウム(PVSA)の前記金属イオンに対する添加量が20当量以上であると、ワイヤー状の有機金属錯体構造体の結晶が得られていることが判る。

- [0074] 本発明によると、従来における問題を解決することができ、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物等として好適に使用することができ、ゲストを効率的乃至選択的に吸着、脱離、配列等することができ、しかもその際に構造が破壊されることがなく極めて高機能な有機金属錯体構造体及びその効率的な製造方法であってその結晶性(サイズ、次元等)を容易に制御可能な製造方法、並びに、該有機金属錯体構造体を用いたことにより、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野において好適に使用することができ、高機能・高性能な、機能性膜、機能性複合材料、機能性構造体、及び、分子レベルでの検出乃至分析が可能であり高性能な吸脱着センサーを提供することができる。

産業上の利用可能性

- [0075] 本発明の有機金属錯体構造体は、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物等として、センサー等の検知手段として好適に利用可能である。

本発明の有機金属錯体構造体の製造方法は、本発明の有機金属錯体構造体を効率的にその結晶性(サイズ、次元等)を制御しつつ製造するのに好適に利用可能である。

本発明の機能性膜、機能性複合材料、又は機能性構造体は、電子、磁気、吸着、触媒、発光、医薬、担体、分析等をはじめとする各種分野における新規な材料、複合材料、膜、構造物等として、ゲスト(標的)の吸着手段、ゲスト(標的)の配列手段、センサー等の検知手段として好適に利用可能である。

本発明の吸脱着センサーは、ゲスト(標的)の分子レベルでの分析、例えば、ガス検出、不純物検出、毒性分子検出、診断装置などとして好適に利用可能である。

請求の範囲

- [1] 金属イオンと、該金属イオンと結合可能な有機化合物と、該金属イオンと結合可能なピラーリガンドと、該金属イオンと相互作用可能な有機ポリマーとを含有してなり、多孔質構造を有することを特徴とする有機金属錯体構造体。
- [2] 金属イオンと有機化合物とピラーリガンドとのモル比(金属イオン:有機化合物:ピラーリガンド)が、2:2:1及び1:2:1のいずれかである請求の範囲第1項に記載の有機金属錯体構造体。
- [3] 式: $\{[M_2Y_2L]_2 \cdot xH_2O\}_n$ 及び $\{[MY_2L]_2 \cdot xH_2O\}_n$ (ただし、Mは、金属イオンを表し、Yは、有機化合物を表し、Lはピラーリガンドを表し、x及びnは、整数を表す。)、のいずれかで表される請求の範囲第1項から第2項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [4] 多孔質構造が、一定の大きさの細孔が規則的に配列された構造である請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [5] 多孔質構造が、金属イオンと有機化合物とで形成された有機金属層の2以上の内の互いに隣接する2つが、長さ方向が略同向きにかつ略一定間隔で配列したピラーリガンドにより連結された構造である請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [6] 多孔質構造において、互いに隣接する2つのピラーリガンドと、該2つのピラーリガンドに隣接しかつこれらと略平行に位置する2つのピラーリガンドと、これら4つのピラーリガンドによって囲まれた有機金属層における領域とで画成されてなる複数の細孔が、前記ピラーリガンドの配列方向に略平行な方向から見て略一定の大きさである請求の範囲第5項に記載の有機金属錯体構造体。
- [7] 多孔質構造において、細孔が、刺激によりその大きさに変化可能な請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [8] 有機金属層が、金属イオンと有機化合物とで形成される有機金属層構造単位が架橋してなる構造を有してなり、該有機金属層において、2つの前記有機金属層構造単位における各金属イオンに対し、これらの有機金属層構造単位とは別の一の前記有機金属層構造単位における有機化合物と、別の他の前記有機金属層構造単位に

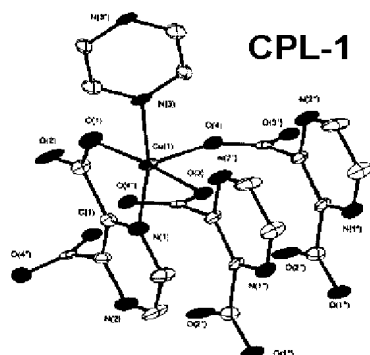
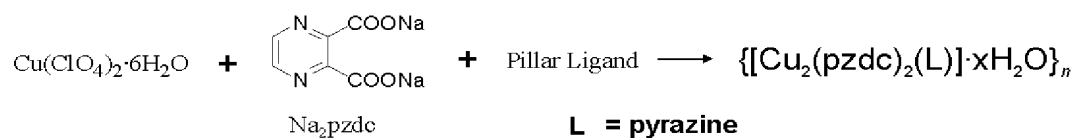
- おける有機化合物とが、それぞれ架橋して金属イオン二量体ユニットが形成された請求の範囲第4項から第7項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [9] 有機金属層の金属イオン二量体ユニットにおける、一の金属イオンに結合するピラーリガンドの長さ方向の向きと、他の金属イオンに結合するピラーリガンドの長さ方向の向きとが、互いに異なる請求の範囲第5項から第8項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [10] 金属イオンが、長周期型周期表における6族元素から12族元素の中から選択される請求の範囲第1項から第9項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [11] 金属イオンが、2価の原子である請求の範囲第1項から第10項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [12] 金属イオンが、銅イオン、ロジウムイオン、クロムイオン、モリブデンイオン、パラジウムイオン及び亜鉛イオンから選択される請求の範囲第1項から第11項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [13] 有機化合物が、金属イオンに架橋可能な架橋配位子である請求の範囲第1項から第12項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [14] 有機化合物が、ヘテロ芳香族化合物及びその誘導体から選択される請求の範囲第1項から第13項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [15] 有機化合物が、ピラジン-2, 3-ジカルボキシレートである請求の範囲第1項から第14項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [16] 有機化合物及びピラーリガンドの親和性が、親水性及び疎水性から選択される請求の範囲第1項から第15項に記載の有機金属錯体構造体。
- [17] 有機化合物及びピラーリガンドの親和性が、互いに親水性及び疎水性のいずれかである請求の範囲第1項から第16項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [18] ピラーリガンドが、ヘテロ芳香族化合物を有してなる請求の範囲第1項から第17項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [19] ピラーリガンドが、ヘテロ原子を両末端に有してなる請求の範囲第1項から第18項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [20] ピラーリガンドが、ピラジン、ビピリジン、アゾピリジン、ジピリジリエチレン、ジピリジル

- ベンゼン、ジピリジルグリコール、ジピリジリエタン及びジピリジルプロパンから選択される請求の範囲第1項から第19項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [21] ピラーリガンドが、伸縮可能及び変形可能の少なくともいずれかである請求の範囲第1項から第20項いずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [22] ピラーリガンドが、刺激により、伸縮可能及び変形可能の少なくともいずれかである請求の範囲第1項から第21項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [23] ピラーリガンドが、2以上の有機分子を有してなり、該2以上の有機分子のうちの少なくとも2つが互いに $\pi-\pi$ スタッキングにより相互作用している請求の範囲第1項から第22項のいずれかに記載の有機金属錯体分子。
- [24] 有機ポリマーが、イオン性ポリマーから選択される請求の範囲第1項から第23項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [25] イオン性ポリマーが、カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー及び両性ポリマーから選択される請求の範囲第24項に記載の有機金属錯体構造体。
- [26] イオン性ポリマーが、ポリビニルスルホン酸ナトリウムである請求の範囲第24項から第25項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [27] 板状、粒状及びワイヤー状のいずれかの結晶である請求の範囲第1項から第26項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [28] ゲストの吸脱着及び配列の少なくともいずれかに用いられる請求の範囲第1項から第27項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [29] ゲストの選択的な吸脱着及び配列の少なくともいずれかに用いられる請求の範囲第1項から第28項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体。
- [30] 請求の範囲第1項から第29項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体を含むことを特徴とする機能性膜。
- [31] 請求の範囲第1項から第30項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体における細孔に、ゲストを吸着乃至配列させたことを特徴とする機能性複合材料。
- [32] 請求の範囲第1項から第29項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体を基板上に有してなることを特徴とする機能性構造体。
- [33] 有機金属錯体構造体における細孔に、ゲストが吸着乃至配列された請求の範囲第3

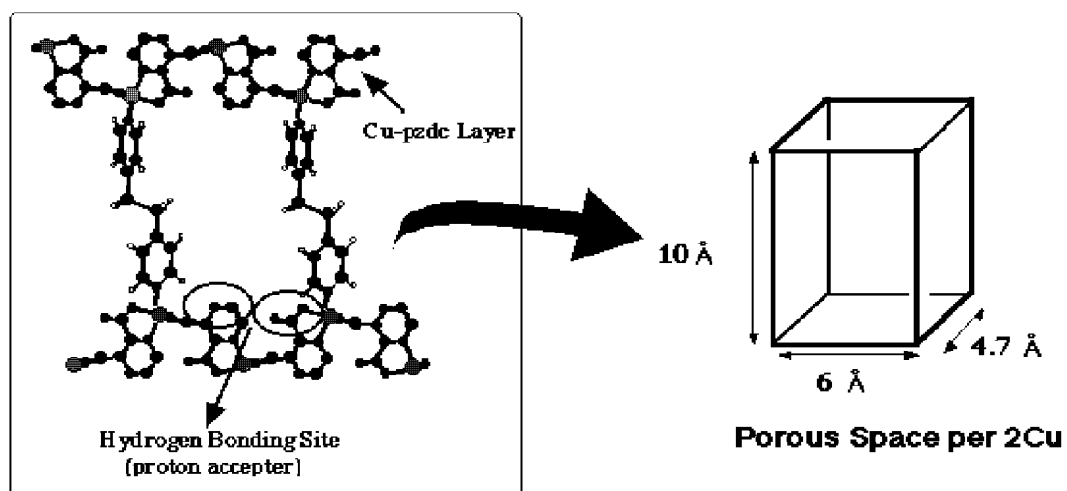
2項に記載の機能性構造体。

- [34] 請求の範囲第1項から第29項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体と、該有機金属錯体構造体における細孔にゲストが吸着及び脱離の少なくともいずれかしたことを検出する検出手段とを少なくとも有してなることを特徴とする吸脱着センサー。
- [35] 金属イオンと、該金属イオンと結合可能な有機化合物と、該金属イオンと結合可能なピラーリガンドと、該金属イオンと相互作用可能な有機ポリマーとを混合することを特徴とする有機金属錯体構造体の製造方法。
- [36] 混合が、50℃以下で行われる請求の範囲第35項に記載の有機金属錯体構造体の製造方法。
- [37] 有機分子の混合時における配合量が、(有機分子のモル/金属原子のモル) ≥ 20 、である請求の範囲第35項から第36項のいずれかである有機金属錯体分子の製造方法。
- [38] 混合が、攪拌により行われる請求の範囲第35項から第37項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体の製造方法。
- [39] 混合後に、得られた結晶乃至粉末に対し一方向から加圧する選択的配向処理を行う請求の範囲第35項から第38項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体の製造方法。
- [40] 混合後に、得られた結晶乃至粉末に対し一方向から指で押して加圧する選択的配向処理を行う請求の範囲第35項から第38項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体の製造方法。
- [41] 金属イオンが、該金属イオンを含む化合物として配合される請求の範囲第35項から第40項のいずれかに記載の有機金属錯体構造体の製造方法。

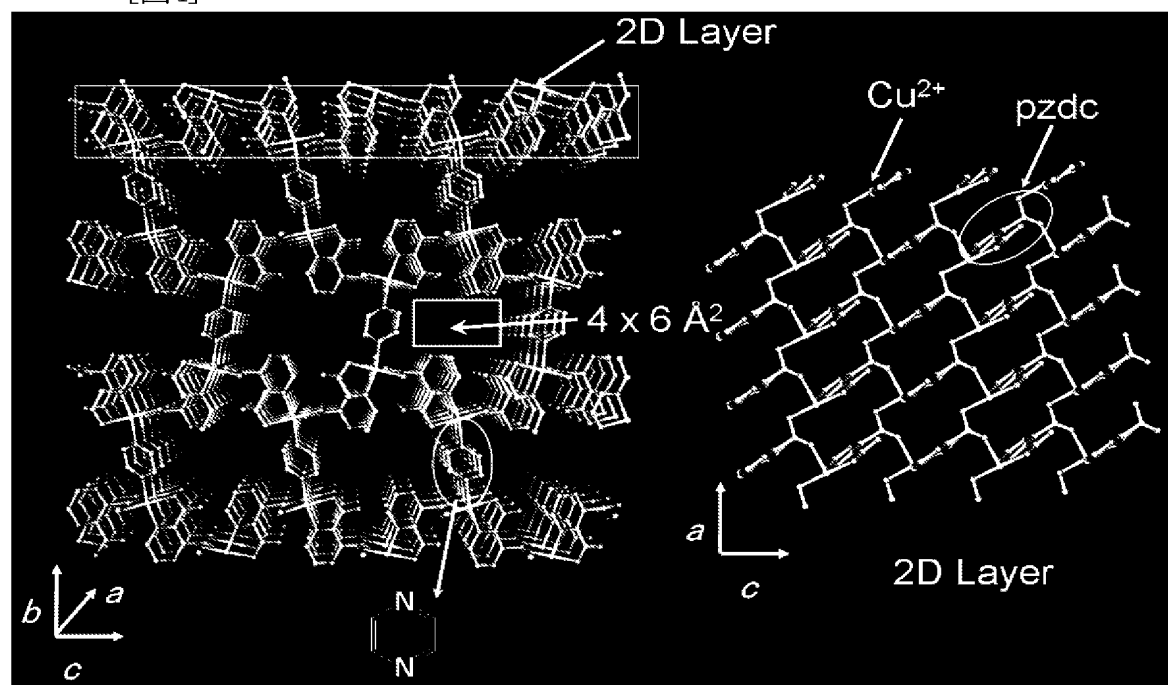
[Fig 1]



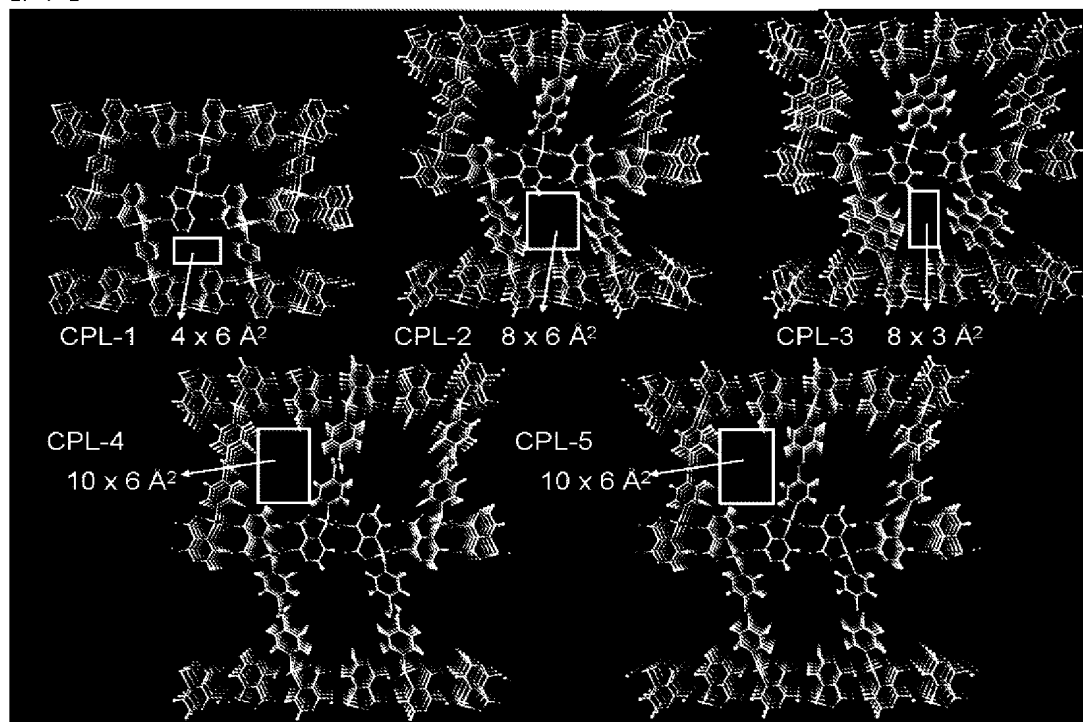
[図3]



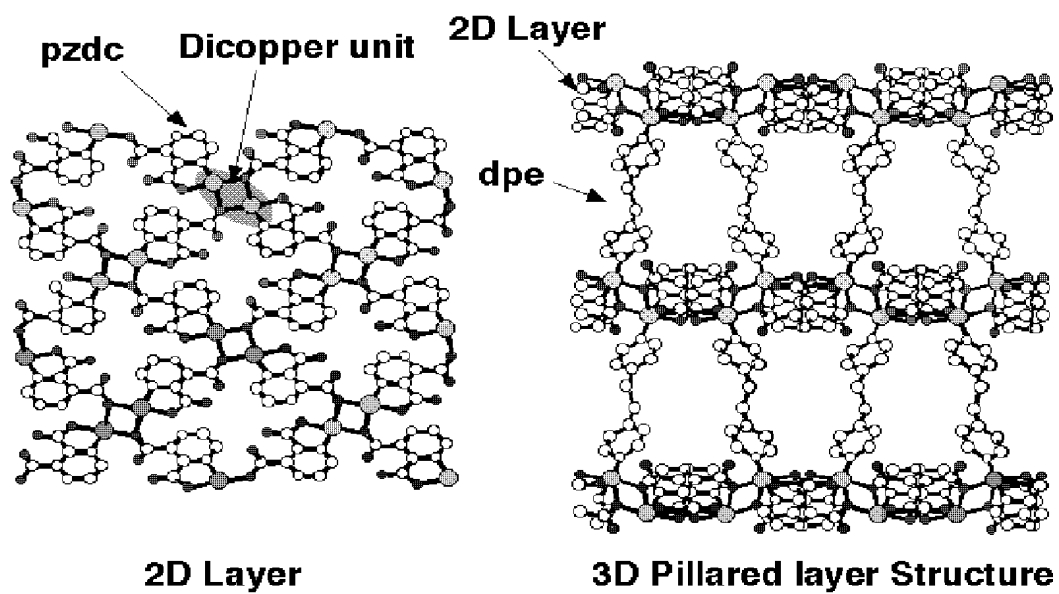
[図4]



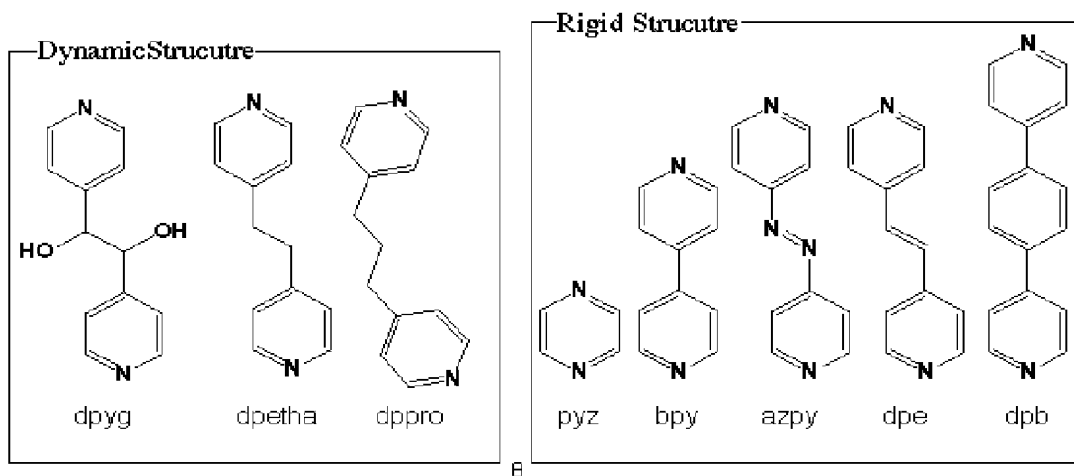
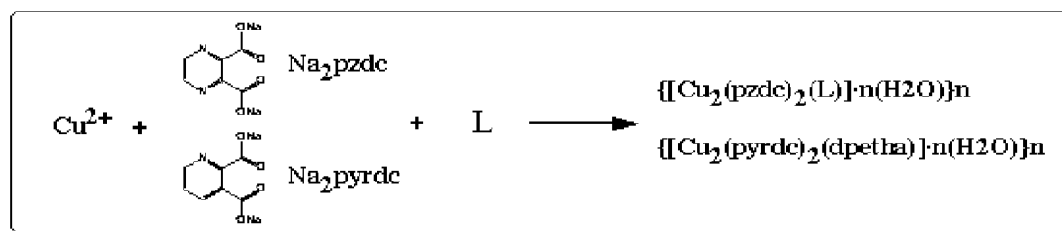
[図5]



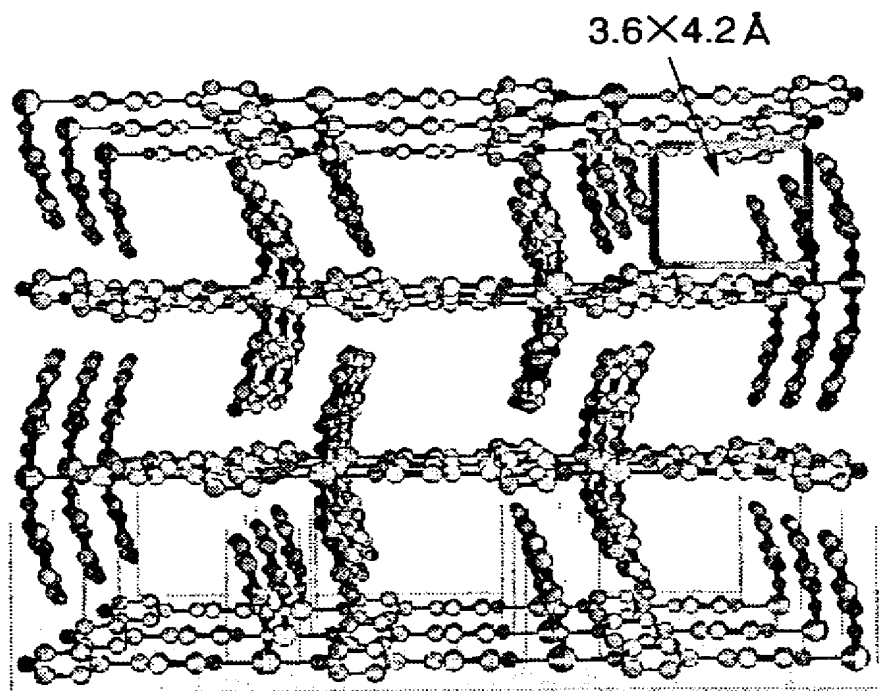
[図6]



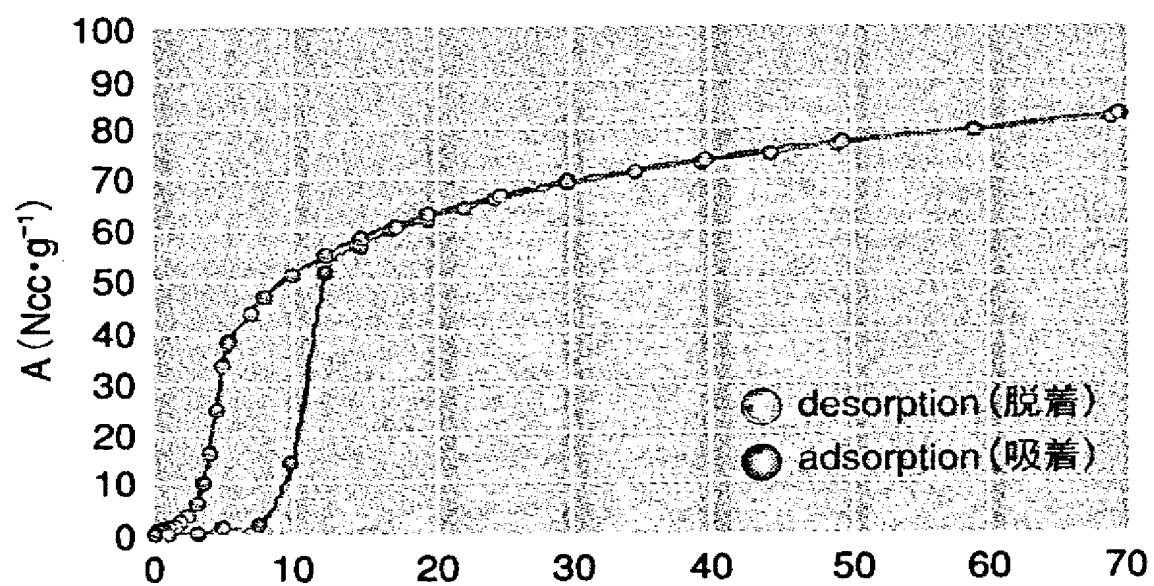
[図7]



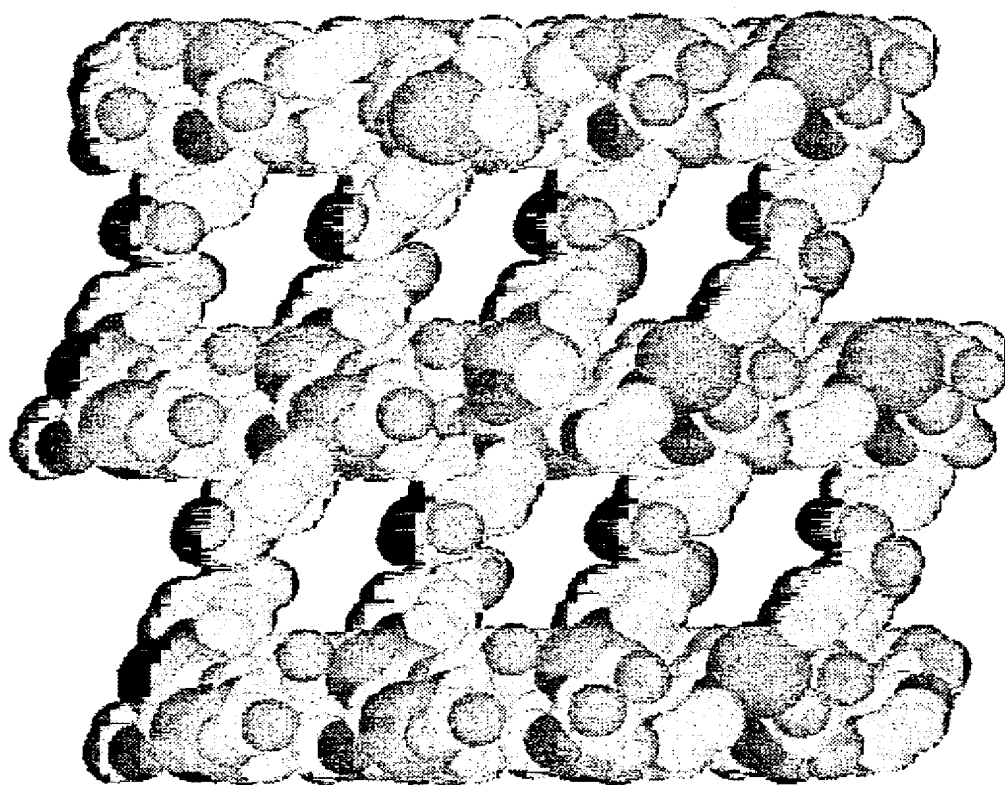
[図8A]



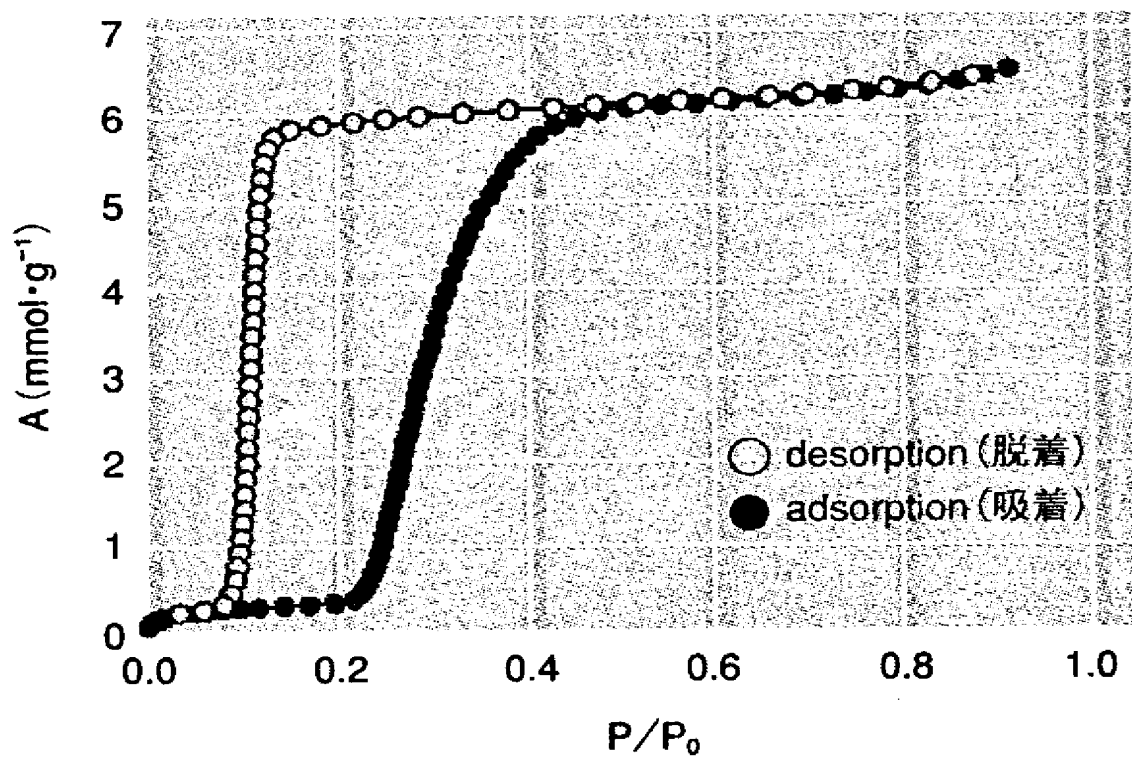
[図8B]



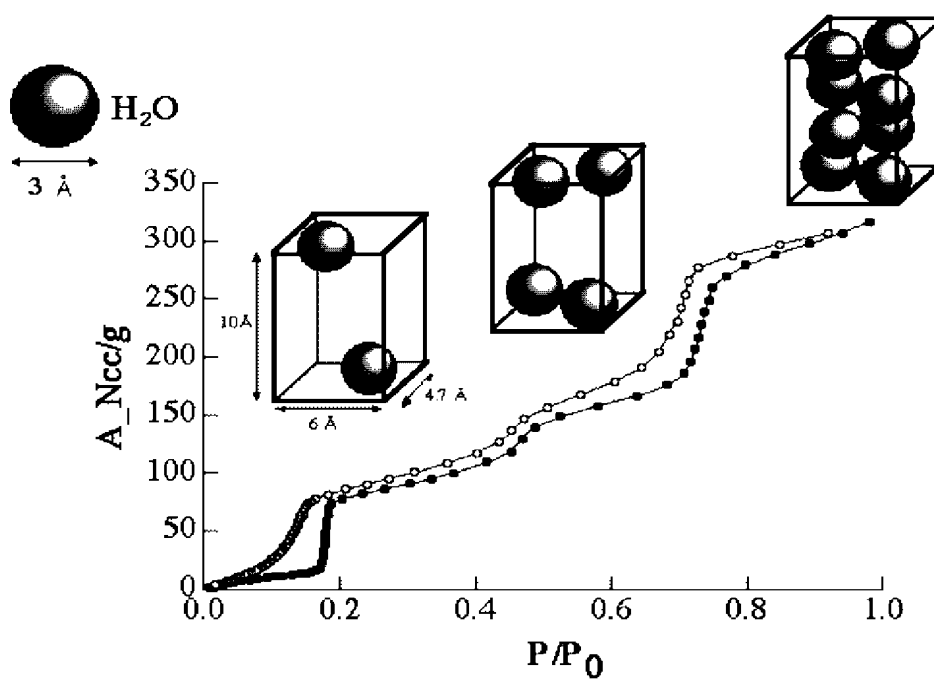
[図9A]



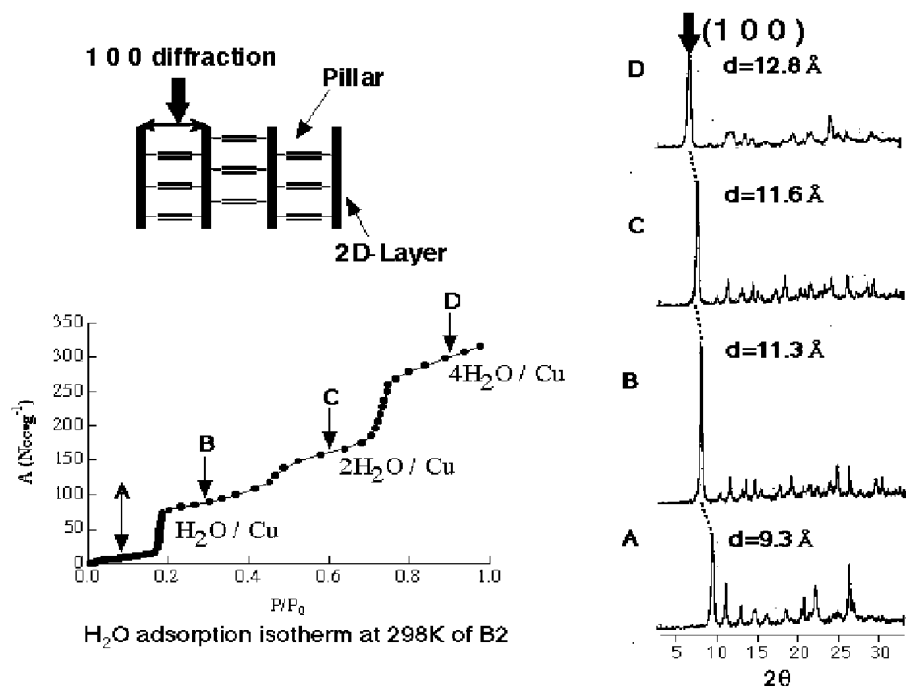
[図9B]



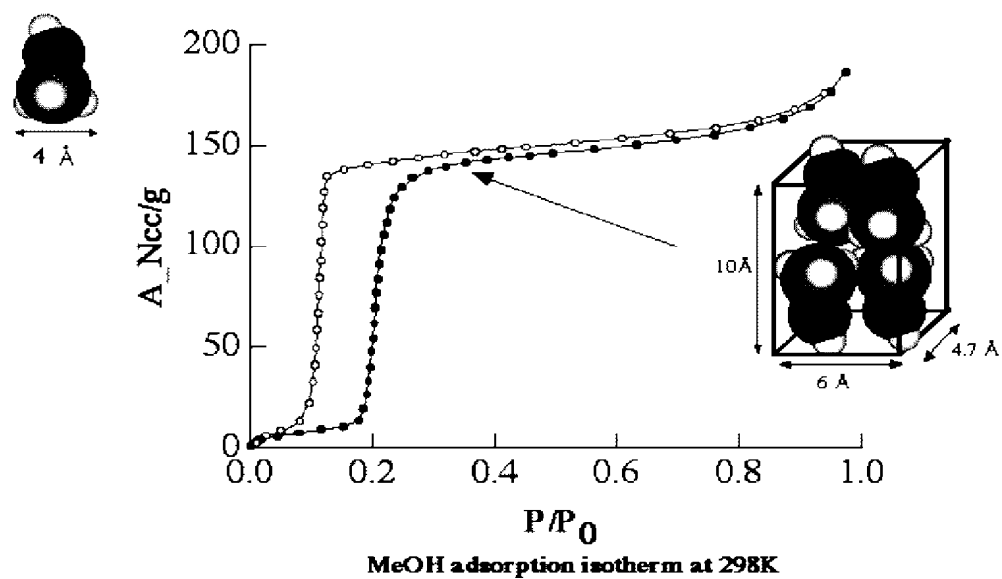
[図10]



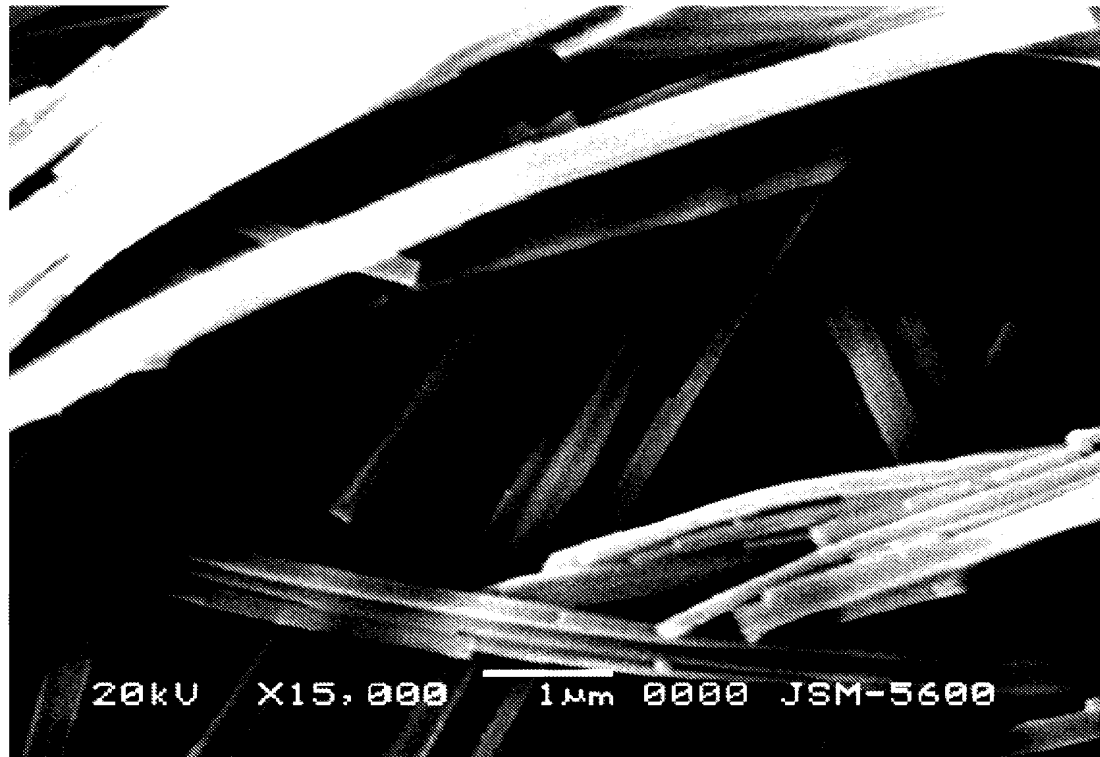
[図11]



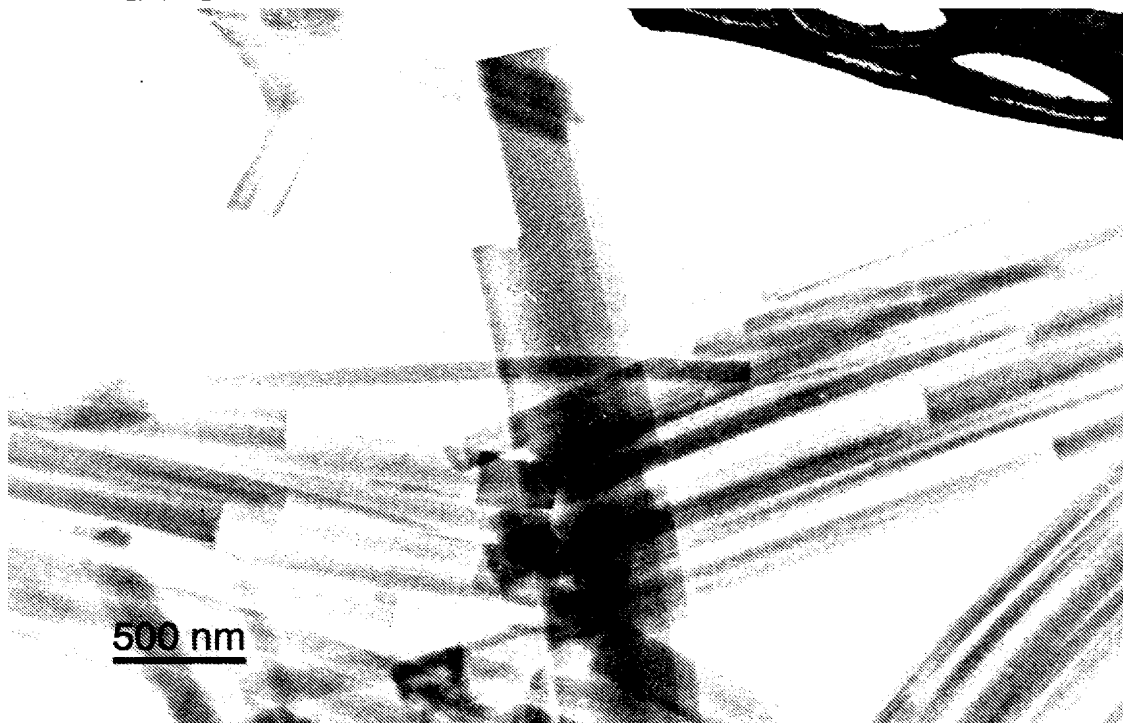
[図12]



[図13]



[図14]



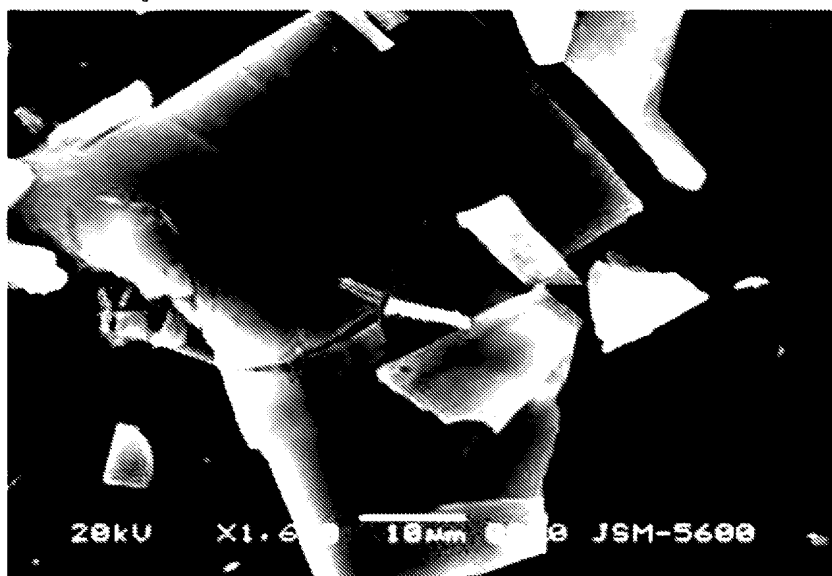
[図15]

1.0eq



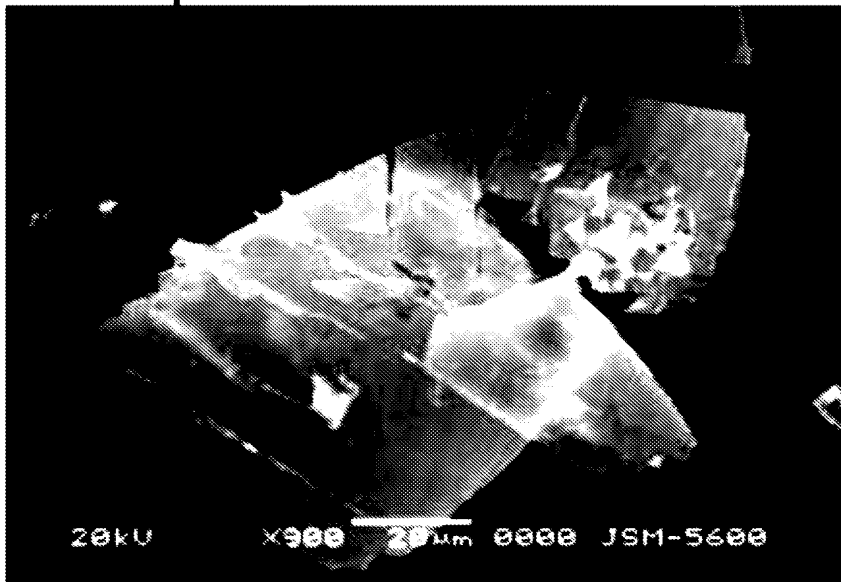
[図16]

10eq



[図17]

15eq



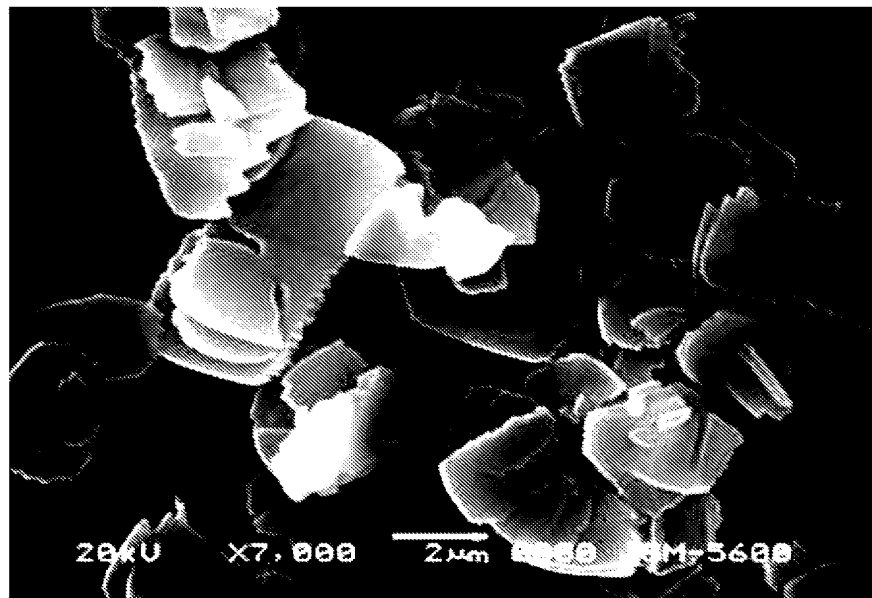
[図18]

20eq



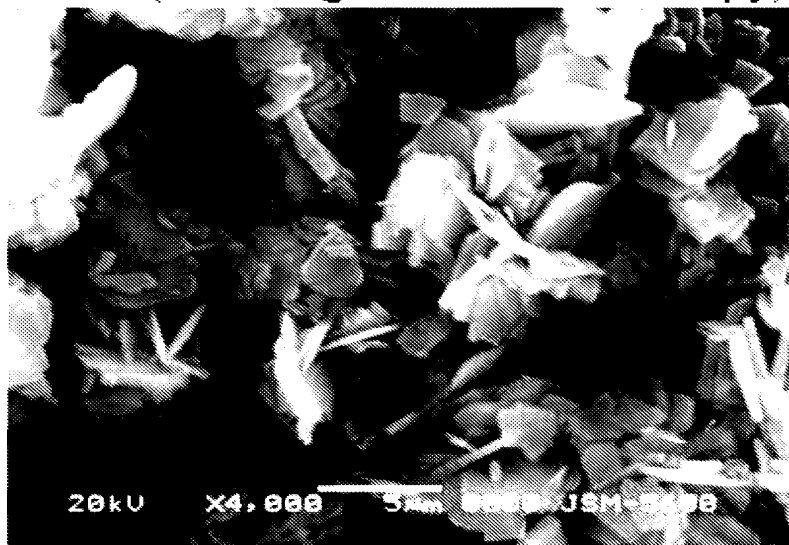
[図19]

CPL-1 obtained
without stirring



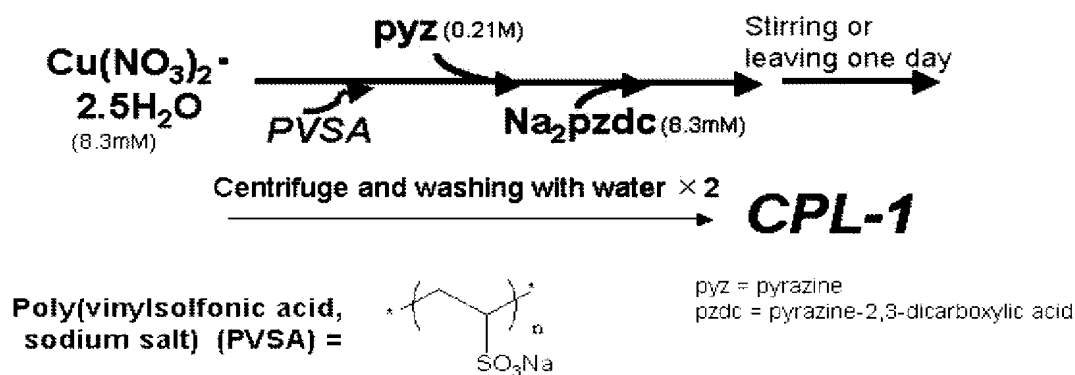
[図20]

SEM (scanning electron microscopy)



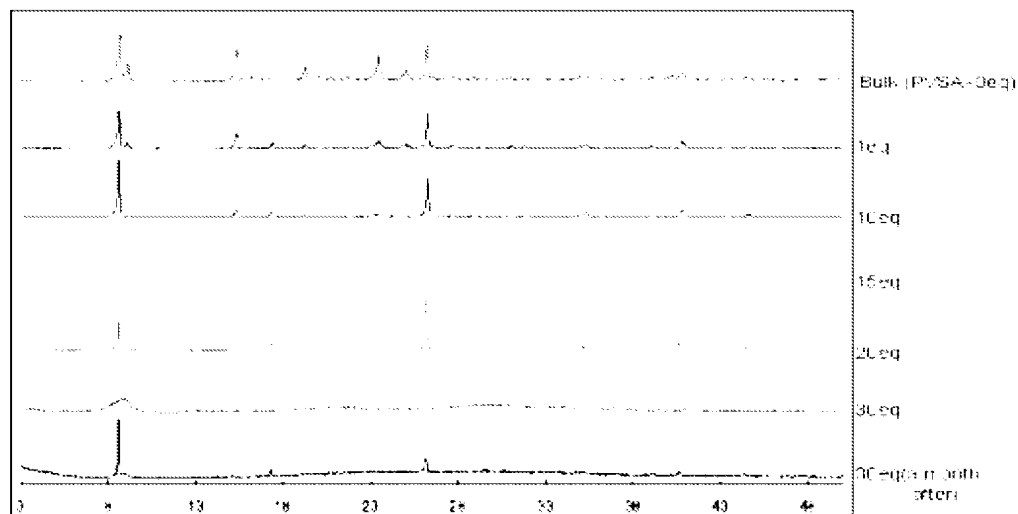
CPL-1 obtained
by one day stirring

[図21]

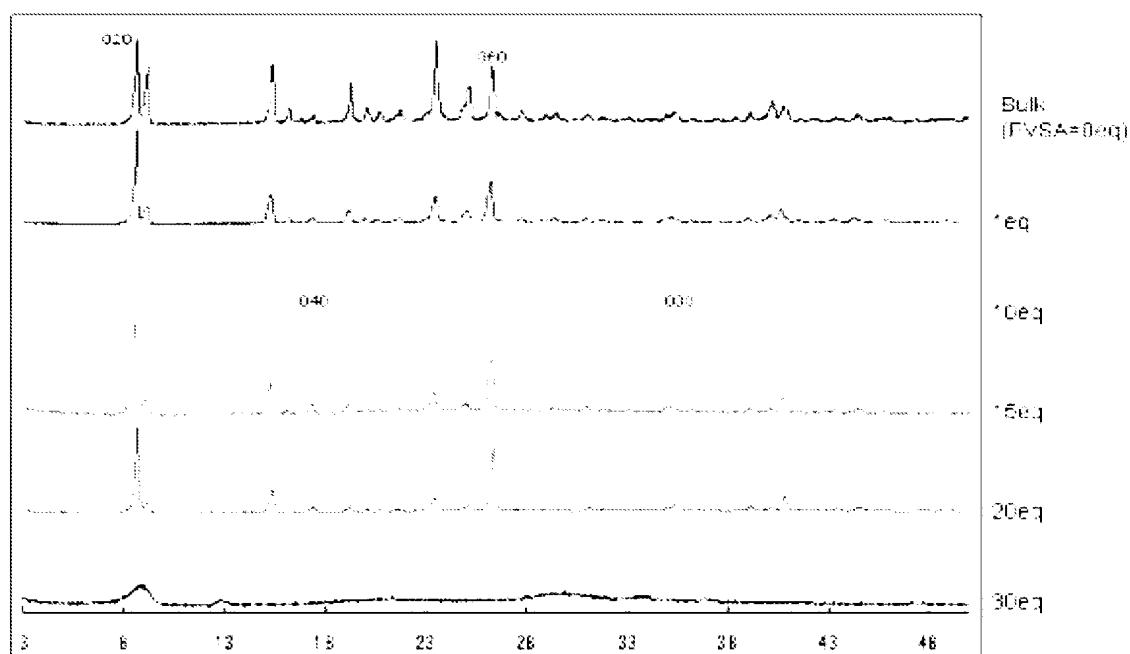


[PVSA = 0, 1.0, 5.0, 10, 15, 20, 25, 30eq]

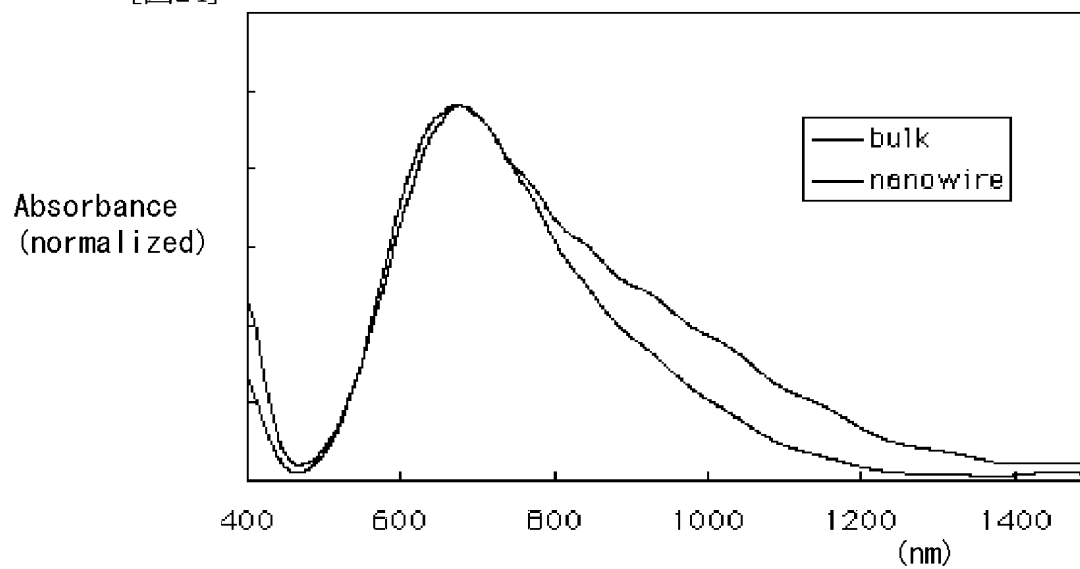
[図22]

**XRPD pattern of CPL-1 (without stirring)**

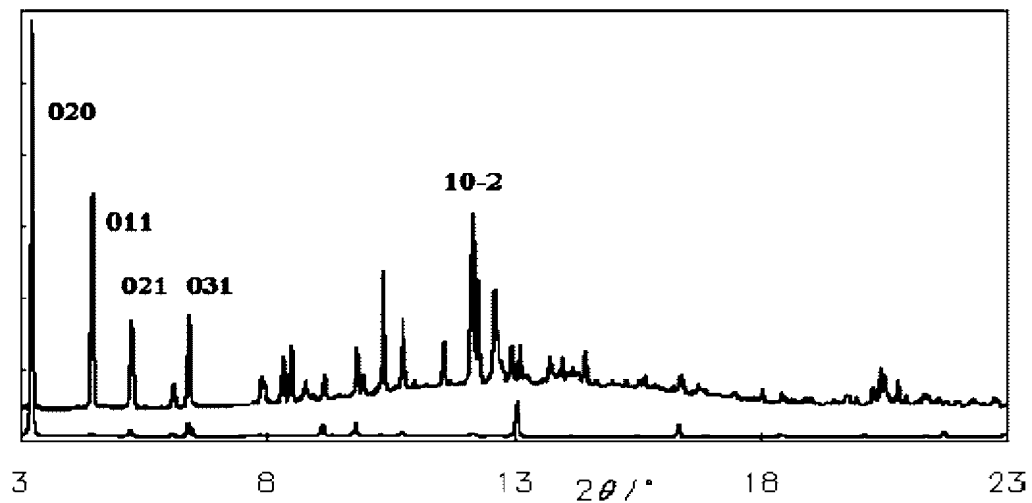
[図23]

**XRPD pattern of CPL-1 (stirred sample)**

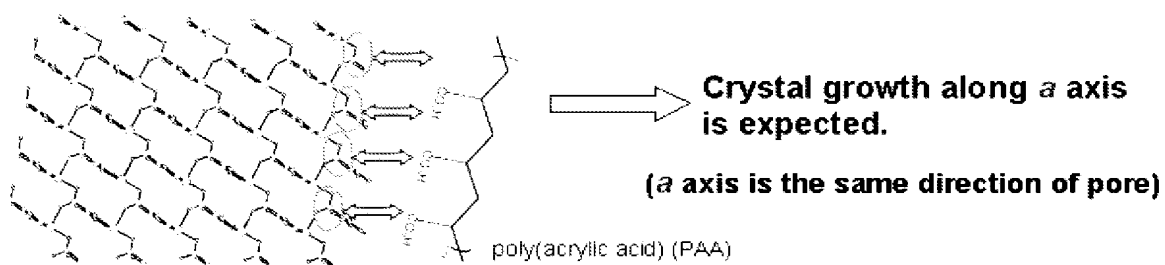
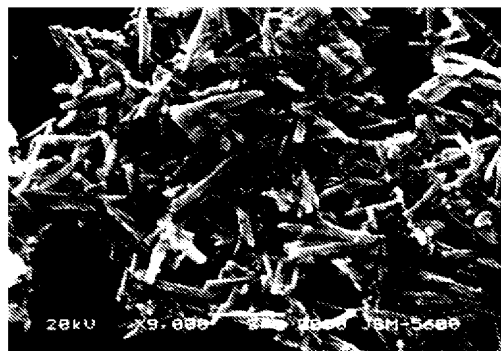
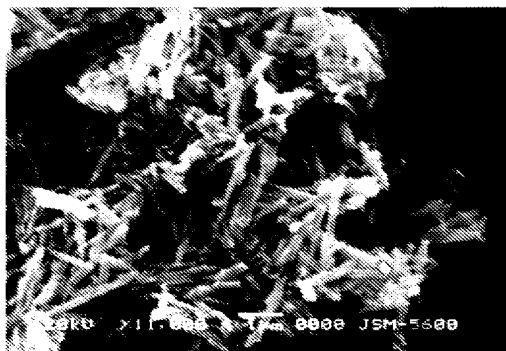
[図24]



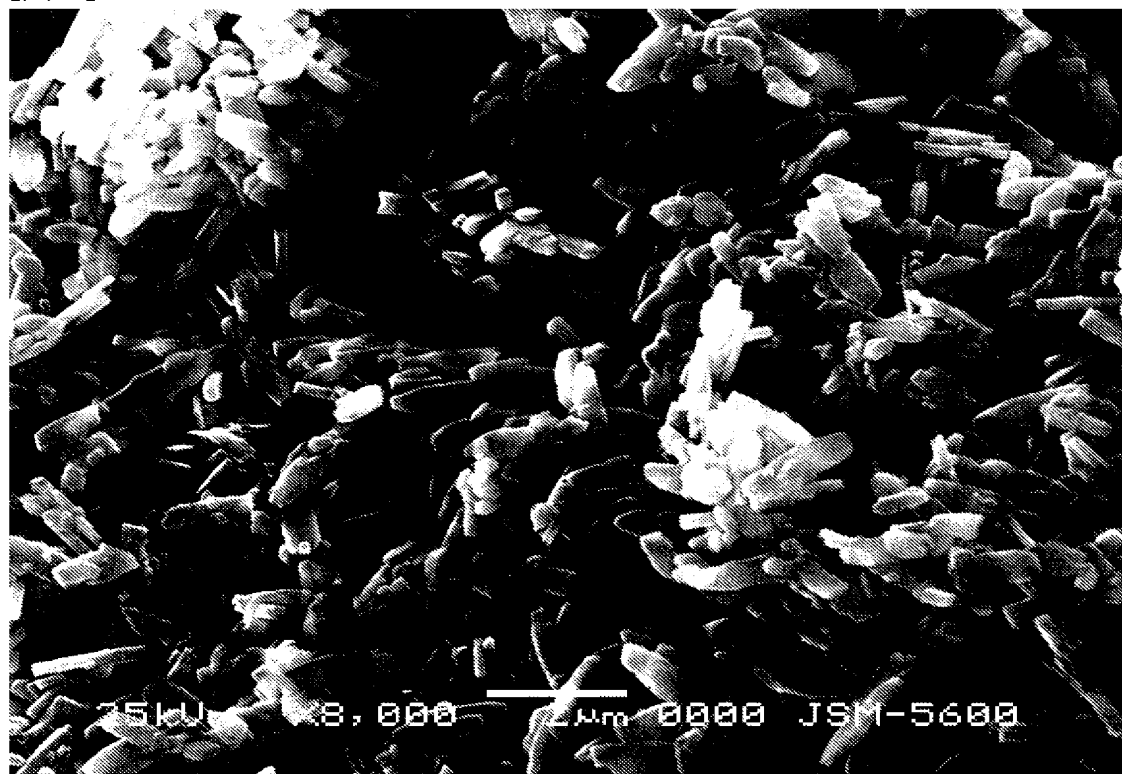
[図25]



[図26]

**SEM images**

[図27]



PCT

紙面による写し（注意 提出用では有りません）

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)） 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 国立大学法人京都大学 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2003年 09月 24日 (24. 09. 2003)
VIII-5-1(iii)	開示の名称:	第 5 3 回錯体化学討論会講演要旨集
VIII-5-1(iv)	開示の場所:	山形大学小白川キャンパス
VIII-5-1(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F28/02, C07D241/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F28/02, C07D241/24, C08L41/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-227572 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims; Par. Nos. [0011] to [0018]; Fig. 1 (Family: none)	1-41
A	JP 2000-117100 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. Nos. [0005] to [0013]; Fig. 2 (Family: none)	1-41
A	JP 9-290151 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims; Par. Nos. [0012] to [0018] (Family: none)	1-41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2004 (29.11.04)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-333463 A (Sony Corp.), 17 December, 1993 (17.12.93), Claims; Par. Nos. [0015] to [0016], [0020] to [0021] (Family: none)	1-41
E, A	JP 2004-285315 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 October, 2004 (14.10.04), Claims; Par. Nos. [0054] to [0055]; Fig. 4 & EP 1362637 A1 & US 20040014598 A1	1-41

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F28/02, C07D241/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F28/02, C07D241/24, C08L41/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-227572 A (大阪瓦斯株式会社) 1997.09.02, 特許請求の範囲, 【0011】～【0018】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-41
A	JP 2000-117100 A (大阪瓦斯株式会社) 2000.04.25, 特許請求の範囲, 【0005】～【0013】, 【図2】 (ファミリーなし)	1-41

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.11.2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-290151 A (大阪瓦斯株式会社) 1997. 11. 11, 特許請求の範囲, 【0012】～【0018】 (ファミリーなし)	1-41
A	JP 5-333463 A (ソニー株式会社) 1993. 12. 17, 特許請求の範囲, 【0015】～【0016】, 【0020】～【0021】 (ファミリーなし)	1-41
EA	JP 2004-285315 A (株式会社日本触媒) 2004. 10. 14, 特許請求の範囲, 【0054】～【0055】, 【図4】 & EP 1362637 A1 & US 20040014598 A1	1-41